

## 锂离子电池陶瓷复合全固态电解质的制备和性能研究

李承斌<sup>1,2</sup>, 岳红云<sup>3</sup>, 王秋娴<sup>3</sup>, 李静娴<sup>3</sup>, 杨书廷<sup>1,3</sup>

(1. 河南师范大学 物理与材料科学学院, 新乡 453007; 2. 河南工学院 电气工程系, 新乡 453003; 3. 河南师范大学 化学化工学院, 动力电源及关键材料国家地方联合工程实验室, 新乡 453007)

**摘 要:** 以负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的无纺布为支撑膜, 浸涂 PEO-LAGP-SN-LiTFSI 的乙腈共混液干燥后制得新型复合固态电解质膜(CLASP)。该膜的热稳定性好, 即使在  $170^\circ\text{C}$  的高温下依然不发生形变。当浸涂共混液中 PEO: LAGP: SN: LiTFSI 为 3: 1: 1: 1, 固含量为 10wt%时, 室温电导率可以达到  $3.66 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ,  $100^\circ\text{C}$  时电导率可达  $2.52 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。CLASP 膜的电化学窗口宽, 以该膜代替液态电解质装配的全固态  $\text{LiFePO}_4/\text{CLASP}/\text{Li}$  电池, 在  $55^\circ\text{C}$  循环时表现出良好的循环稳定性, 高的库伦效率, 有望成为电化学性能优越的全固态电解质。

**关 键 词:** 全固态; 复合电解质; 磷酸锆铝锂; 耐热

中图分类号: Q152 文献标识码: A

## Preparation and Property of a Novel Heat-resistant Ceramic Composite Solid-state Electrolyte for Lithium Batteries

LI Cheng-Bin<sup>1,2</sup>, YUE Hong-Yun<sup>3</sup>, WANG Qiu-Xian<sup>3</sup>, LI Jing-Xian<sup>3</sup>, YANG Shu-Ting<sup>1,3</sup>

(1. College of Physics and Materials Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 2. Department of Electrical Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China; 3. National and Local Joint Engineering Laboratory of Motive Power and Key Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** Poly(ethylene oxide) (PEO) as a kind of promising candidates of polymer electrolyte is widely applied in all solid lithium ion batteries. In this study, a novel ceramic composite solid electrolyte (CLASP) was prepared by dip-coating PEO-LAGP-SN-LiTFSI (PEO-SPE) into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nonwoven membrane. And all solid batteries were assembled with CLASP. CLASP showed excellent thermostability even at  $170^\circ\text{C}$  for 2 h. When the ratio of PEO: LAGP: SN: LiTFSI was 3: 1: 1: 1, the conductivities of CLASP reached  $3.66 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  at  $25^\circ\text{C}$  and  $2.52 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  at  $100^\circ\text{C}$ , respectively. The electrochemical window of CLASP was 5.5 V, which had great potential to apply in battery with high voltage cathode material. The cycling performance of all solid batteries with CLASP was greatly improved at  $55^\circ\text{C}$  as well. This new ceramic composite, solid polymer electrolyte, with all these outstanding performance is a promising candidate of all solid electrolytes.

**Key words:** all solid state; composite electrolyte; LAGP; heat-resistance

自从 1991 年索尼开发出商用锂离子电池以来, 锂离子电池以其具有高的能量密度, 无记忆效应, 环境友好等特点被广泛应用于手机和笔记本等数码产品中<sup>[1-3]</sup>。但是它一直存在安全问题<sup>[4-6]</sup>, 造成锂离

收稿日期: 2016-11-07; 收到修改稿日期: 2017-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(U1504211); 河南省科技攻关项目(142102210449)

National Natural Science Foundation of China (U1504211); Science and Technology Project of Henan Province (142102210449)

作者简介: 李承斌(1984-), 男, 博士研究生. E-mail: milestone31@foxmail.com

通讯作者: 岳红云, 副教授. E-mail: yuehongyun@foxmail.com; 杨书廷, 教授. E-mail: shutingyang@foxmail.com

子电池安全问题主要是由于商业化锂电中含有大量的有机液态电解质,在充电过程中电池温度急剧升高,液态电解质在高温下受热分解产生气体,易使电池电解液泄漏,同时,在高温下聚烯烃隔膜会有一定收缩,最终使电池发生短路或爆炸<sup>[7-9]</sup>。因此,固态电解质可以从根本上解决锂离子电池安全问题,而且应用固态电解质的全固态锂离子电池可以直接用金属锂做负极,能极大的提高电池的能量存储<sup>[10-12]</sup>。因此对于固态电解质的研究备受人们的关注。

目前研究较为广泛的固态电解质包括无机固态电解质和聚合物固态电解质,其中常用的无机固体电解质有钙钛矿类、锂超离子导体类(LISICON)、钠超离子导体类(NASICON)、层状  $\text{Li}_3\text{N}$  类、LiPON 类以及硫化物等<sup>[13-14]</sup>。本实验室制备了具有 NASICON 结构的磷酸锆铝锂,即  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP),它属于快离子导体,具有较好的电化学性能,不仅耐高温,而且在空气中也非常稳定,但是如果直接用 LAGP 粉体材料压片用做锂电的固态电解质,由于它与电极材料间属于固-固接触,电性能不佳<sup>[15]</sup>;而加入可传导锂离子的聚合物可以克服固-固界面接触性差的不足,因此本工作将 LAGP 加入到聚合物聚氧化乙烯(PEO)、导电锂盐双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)和塑化剂丁二腈(SN)体系中,共同组成固体电解质体系(PEO-SPE)。为了增强固体电解质的机械性能和阻燃性,采用孔隙较大的双面负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的无纺布(FS-25)作为支撑膜,它不仅能提供力学支撑,而且可以填充复合电解质形成连续相,起到传导锂离子的作用。在无纺布两面均匀浸涂 PEO-LAGP-SN-LiTFSI 的乙腈共混液,干燥后制得固态复合电解质膜(CLASP),并用 CLASP 组装全固态锂离子电池,对它们的性能进行测试。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

LAGP 的制备:将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  用  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  的化学计量比 0.5:1.5:3 称取, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  过量称取 5%~10%,原料球磨混匀后置于 400℃炉中保温 2 h,900℃炉中保温 12 h,退火,可得 LAGP。将产物球磨 24 h 备用。LAGP 粉末在 20 MPa 下压片,900℃烧结喷金备用。

正极片的制备:使用 PEO(分子量 600000)做为粘结剂。按  $\text{LiFePO}_4$ : Super P: PEO = 8: 1: 1 称取各种原料,加入乙腈球磨 2 h 后把浆料涂于铝箔上,真空干燥 12 h 后制得正极片。

复合固态电解质膜的制备,按 PEO(分子量 600000): LiTFSI: SN: LAGP=3: 1: 1: 1、EO:  $\text{Li}^+$ =19: 1,称取原料,加入乙腈搅拌均匀,使得总的固含量为 10wt%。采用双面浸涂法,将配制的固体电解质溶液均匀浸涂在负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的无纺布 FS-25 的两面,为了避免真空干燥时产生气泡和孔隙,先在室温下静置 20 min,待溶剂挥发后,再在 60℃真空干燥 12 h 制得固态复合电解质膜 CLASP。将制备的正极、CLASP 电解质膜和金属锂片组装成全固态电池。

### 1.2 表征

使用 JSM-6700F 场发射扫描电镜观察样品的形貌,所有样品均进行喷金处理,截面用 GATAN Ilion II 697 氩离子束仪切割。用 Beckman Coulter LS 230 测试 LAGP 样品的粒度分布。使用 Thermo Nicolet 670FT-IR 测量样品的红外光谱,用 TA Instruments Q2000 对样品从 -75℃~150℃进行 DSC 热分析,使用 Bruker AXS D8 测试样品的 XRD 图谱。用 CHI760B 电化学工作站测试固态电解质的交流阻抗谱,进行线性伏安扫描,并计算电导率。使用 CT2001A 在 55℃下对全固态电池进行电化学充放电测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌

图 1(a)是不同样品的红外光谱图,LAGP 在 1107 和 1041  $\text{cm}^{-1}$  只有 P-O 的伸缩振动吸收峰,而 FS-25 膜表面含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,所以没有明显的吸收峰。PEO 的红外图谱中有 3 个 C-O-C 的伸缩振动峰分布于 1146、1096、1059  $\text{cm}^{-1}$ ,它们与 1359、1341  $\text{cm}^{-1}$  处的双峰都来自于 PEO 结晶相<sup>[16]</sup>,而随着塑化剂 SN 和锂盐 LiTFSI 以及 LAGP 的加入,1100  $\text{cm}^{-1}$  处的三重峰和 1350  $\text{cm}^{-1}$  处的双峰都发生了合并(PEO-SPE 所示),这说明加入 SN、锂盐和 LAGP 显著降低了 PEO 的结晶度,有利于电解质的离子传输。而复合电解质膜(CLASP)在 1058  $\text{cm}^{-1}$  处却又分裂出一个肩峰,说明锂离子和膜表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可能有一定的配位作用,这有利于锂盐中  $\text{Li}^+$  脱嵌,说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可能对于锂离子的传输也有一定的作用。在 PEO-SPE 的谱线中,2900  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了 2880、2988 和 2951  $\text{cm}^{-1}$  三个峰,它们是由 PEO 和 SN 中的  $\text{CH}_2$  伸缩振动峰叠加出来的;而在 CLASP 中这三个峰会在 2884  $\text{cm}^{-1}$  处合并,进一步确定 PEO 结晶程度的降低,无定形态的增加。

图 1(b)是 LAGP 粉末的 XRD 图谱,LAGP 属于六方结构,它由导电的主晶相  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  和次晶相  $\text{AlPO}_4$ (26°处小峰)组成<sup>[17]</sup>。图 1(b)插图为 LAGP 粉

末的粒径分布图,从图中可以看出,LAGP 颗粒的粒径主要分布在 120~200 nm 之间。图 1(c)显示的是负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的无纺布膜浸涂电解质前后的 XRD 图谱,从图中可以看出浸涂后衍射峰位向高角度偏移,说明晶胞收缩,晶格常数变小,可能是由于掺入了比  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒更小的 LAGP 造成的。对比还可发现,浸涂电解质后衍射峰的强度减小,说明浸涂后 FS-25 无纺布的表面上均匀覆盖了 PEO 和 LAGP,在聚合物 PEO 和更小的 LAGP 颗粒共同作用下,结晶化程度有所降低,表现为峰强变弱。

图 2 是浸涂前后的场发射扫描电镜照片,图 2(a)、(b)和(c)是无纺布浸涂前的表面和截面,图 2(d)、(e)和(f)是固态复合电解质膜 CLASP 的表面和截面。从图 2(a)中可以看出表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒,但是没有覆盖完全,留有大量孔隙;从放大的图 2(b)中可以看出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的粒径大约在 0.5~1  $\mu\text{m}$ ,孔

隙为 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ 。而从浸涂后的图 2(d)中可以看到膜表面已无明显的孔,表明电解质涂覆比较均匀;从放大的图 2(e)中能看出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒上均匀分布有更加细小纳米级的 LAGP 颗粒,PEO 可以很好地把锂盐和 LAGP 粘附在无纺布膜中,这一点也可从 XRD 图谱右移且峰强度降低加以印证。对比浸涂前后截面形貌不难发现,浸涂前(图 2(c))的截面存在大量的裂缝,且分布广泛,不利于锂离子在电极间的迁移传输;而双面浸涂后的膜(图 2(f))比较紧实致密,说明电解质已经将膜的孔隙填满形成了连续相,这样就有利于锂离子的迁移,从而提高电导率。

## 2.2 热分析

图 3 是不同样品的 DSC 曲线,测试在  $\text{N}_2$  氛围下进行,升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,从图中可以看出 PEO 在  $67.5^\circ\text{C}$  有一个尖锐的吸热峰,对应它的熔点,

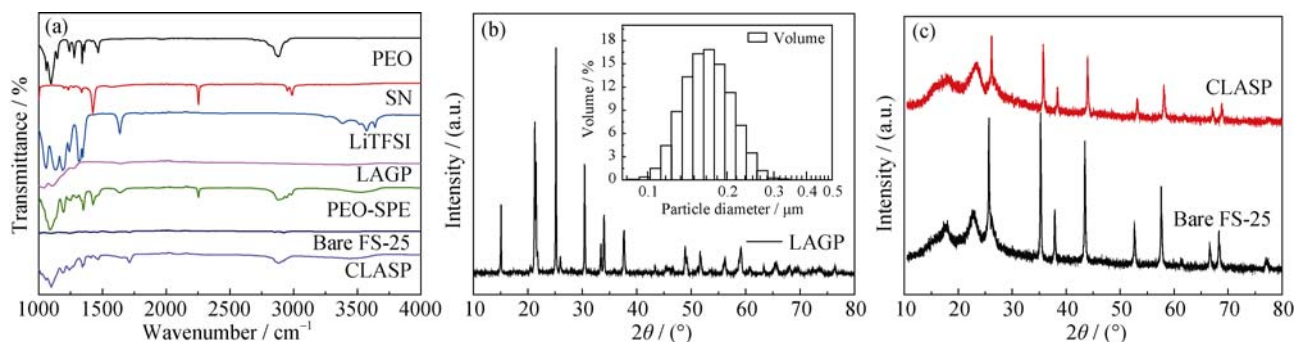


图 1 (a) PEO, SN, LiTFSI, LAGP, PEO-SPE, FS-25 无纺布和 CLASP 的红外光谱图; (b) LAGP 的 XRD 图谱和粒径分布图; (c) FS-25 无纺布和 CLASP 的 XRD 图谱

Fig. 1 (a) ATR-FTIR spectra of PEO, SN, LiTFSI, LAGP, PEO-SPE, bare FS-25, and CLASP; (b) XRD pattern of LAGP and the LAGP particle diameter distribution (inset); (c) XRD patterns of bare FS-25 and CLASP

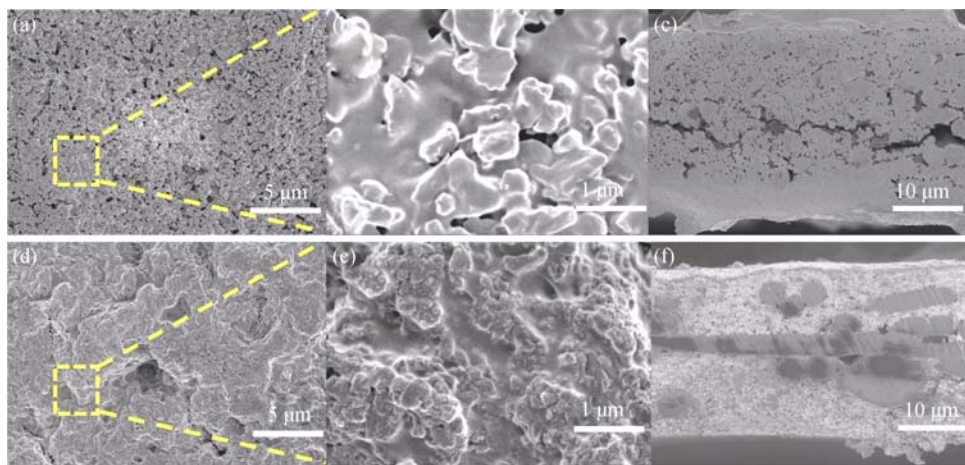


图 2 无纺布 FS-25 和 CLASP 的表面(a, b/d,e)和截面(c/f)的 SEM 照片

Fig. 2 Surface and cross-section SEM images of bare FS-25 (a, b and c) and CLASP (d, e and f)

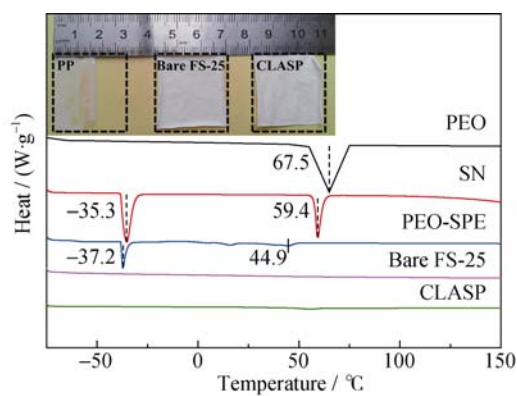


图 3 PEO, SN, PEO-SPE, FS-25 无纺布和 CLASP 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves for PEO, SN, PEO-SPE, bare FS-25, and CLASP

Inset is the shrinkage pictures of PP, bare FS-25 and CLASP after treatment at 170°C for 2 h

从曲线中可以看出 PEO 在 50°C 附近就已经开始软化。塑晶 SN 可以很好地降低聚合物的结晶度, 增加无定型区的百分比, 从而有利于锂离子的传递, 改善电解质的电性能, 但加入塑晶 SN 后, 电解质 (PEO-SPE) 的软化点降到 44.9°C, 如果在高温下应用, 电解质就有被锂塑晶刺穿发生短路的危险。为了消

除隐患, 采用高温下非常稳定的双面负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的无纺布做支撑膜 (图 3 中 Bare FS-25 没有吸热峰) 来提高电解质的热稳定性和机械性能。从图 3 中可以看出, 浸涂电解质溶液的最终产品 CLASP 没有明显吸热峰, 说明固态电解质膜 CLASP 的耐热性极佳。

从图 3 插图的热收缩实验照片能更直观展现 CLASP 膜的热稳定性, 图中从左至右分别是传统电池用 PP 隔膜和浸涂前后的无纺布膜。实验前把它们裁成 3 cm×3 cm 的正方形, 在 170°C 下加热 2 h 后取出拍照, 从照片中可以看出, 高温加热后, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  无纺布膜出色的热稳定性, CLASP 膜的面积无明显变化, 而传统的 PP 隔膜面积缩小了一半。说明复合固态电解质膜的热稳定性良好。

## 2.3 电化学分析

图 4(a) 是 LAGP、PEO 基聚合物电解质和 CLASP 膜在 25~100°C 的离子电导率曲线。从图中可以看出它们的电导率都随温度升高而增大。其中 LAGP 电导率最低, 即使在 100°C 也不到  $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。而 CLASP 的电导率始终高于 PEO 基聚合物电解质和 LAGP, 而且温度愈高, 差距越大。如在室温 25°C 时, PEO-SPE 和 CLASP 的电导率分别为  $2.35 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$

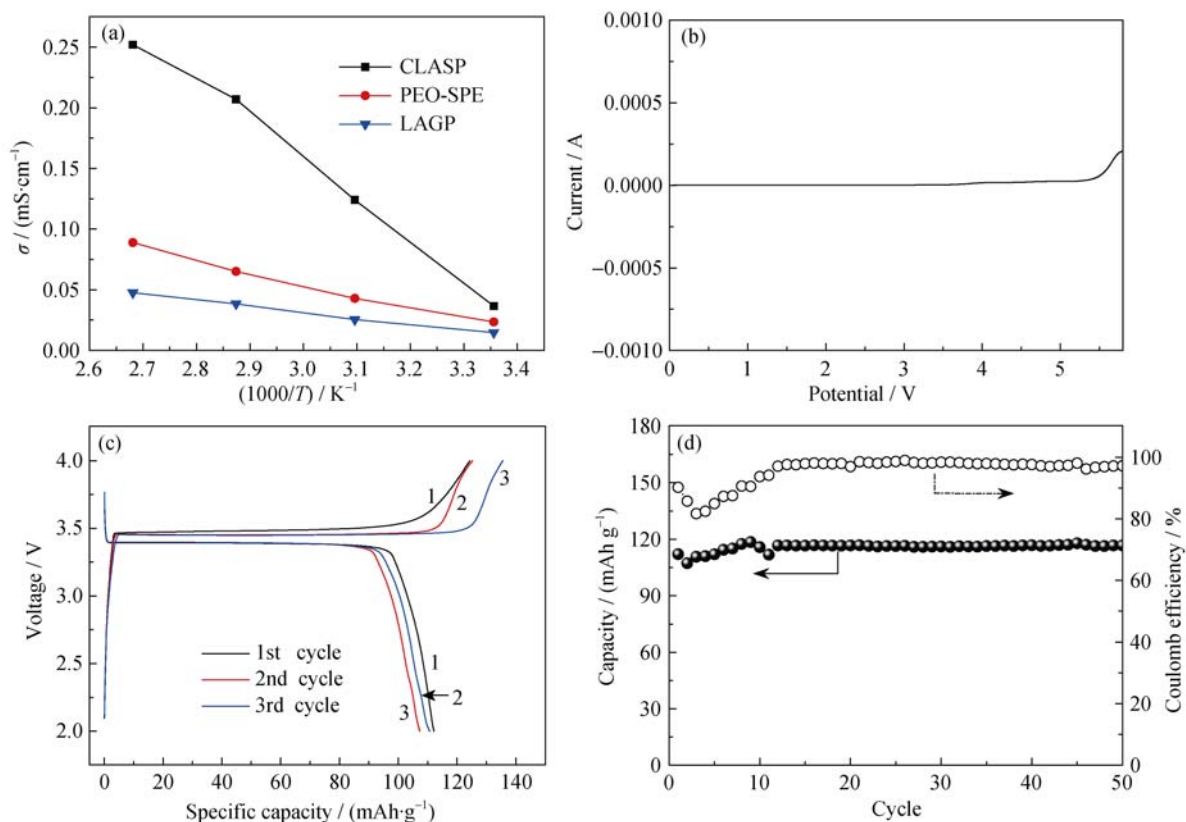


图 4 (a) 不同温度下 LAGP、PEO 固态电解质和 CLASP 的离子电导率, (b) CLASP 的线性伏安扫描图, (c) 55°C, 0.1C 下用 CLASP 组装的全固态电池前三个循环的电压-比容量曲线和 (d) 55°C, 0.1C 下用 CLASP 组装的全固态电池循环图

Fig. 4 (a) Temperature dependence of ionic conductivity for LAGP, PEO-SPE and CLASP; (b) LSV curve for CLASP; the first three charge/discharge voltage profiles (c) and cycling performance (d) of the  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  cell using CLASP at 0.1C, 55°C

和  $3.66 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ; 在  $100^\circ\text{C}$  时, CLASP 的电导率比室温提升了一个数量级达到  $2.52 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , 而 PEO-SPE 仅为  $8.89 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。PEO 在室温下具有较高结晶度, 影响了锂离子的传输, 所以在聚合物中加入塑晶 SN 和纳米陶瓷颗粒 LAGP 可以在一定程度上降低结晶度。另外由于无纺布膜负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的缘故, 可以进一步降低聚合物电解质的结晶程度, 增加无定型区域的百分比<sup>[18]</sup>。由此可见, 在 SN、LAGP 和负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的无纺布的共同作用下可以有效提高离子电导率。

图 4(b)是用不锈钢片和锂片夹住 CLASP 膜组装成扣式电池, 并进行线性伏安扫描得到的图谱。从图 4 可以看到, 从  $0 \sim 5.5 \text{ V}$  没有明显的起伏, 说明该固态电解质膜的电化学窗口非常宽, 有应用于高压正极材料的潜力。图 4(c)是  $55^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{C}$  条件下全固态电池  $\text{LiFePO}_4/\text{CLASP}/\text{Li}$  前三次循环的电压-比容量曲线, 从图中可以看出首次循环比容量为  $112.1 \text{ mAh/g}$ , 第二次循环容量略有下降, 第三次循环容量又有所回升, 放电电压平台在  $3.4 \text{ V}$  重合性很好, 符合正极  $\text{LiFePO}_4$  的材料特性。图 4(d)是该电池循环性能图, 前期比容量稍有波动, 这可能由于 CLASP 膜中的成分在循环过程中逐渐渗入正极材料引起的。而随着充放电次数的增加, 比容量基本稳定在  $117 \text{ mAh/g}$  左右, 电池的效率也基本保持在  $96\%$  以上, 说明应用 CLASP 的全固态电池具有良好的循环稳定性。

### 3 结论

通过与负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的无纺布膜复合, 制备了含 LAGP、PEO、SN 和 LiTFSI 的新型复合固态电解质膜 CLASP, 并用它组装了全固态电池。电解质膜的高温稳定性极佳, 在  $170^\circ\text{C}$  下加热  $2 \text{ h}$  几乎不发生变形, 该电解质膜的室温电导率为  $3.66 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ , 在  $100^\circ\text{C}$  时的电导率为  $2.52 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ , 且电化学窗口达  $5.5 \text{ V}$ , 循环稳定且效率高, 适合扩大生产, 且有应用于高压正极材料的潜力。

### 参考文献:

- [1] XUE Z G, HE D, XIE X L. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(7): 19218–19253.
- [2] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry Materials*, 2010, **22**(3): 587–603.
- [3] ZHENG Y L, CEHN R J, WU F, *et al.* Progress of research on the conductive mechanism of the glassy electrolytes in lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(11): 1172–1180.
- [4] ZHOU W D, WANG S F, LI Y T, *et al.* Plating a dendrite-free lithium anode with a polymer/ceramic/polymer sandwich electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(7): 9385–9388.
- [5] CHEN B, HUANG Z, CHEN X T, *et al.* A new composite solid electrolyte PEO/ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ /SN for all-solid-state lithium battery. *Electrochim. Acta*, 2016, **210**(6): 905–914.
- [6] HU P, CHAI J C, DUAN Y L, *et al.* Progress in nitrile-based polymer electrolytes for high performance lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(5): 10070–10083.
- [7] LU Y, KORF K, KAMBE Y, *et al.* Ionic liquid nanoparticle hybrid electrolytes: applications in lithium metal batteries. *Angewandte Chemie*, 2014, **126**(2): 498–502.
- [8] CHEN X, USREY M, PENA H A, *et al.* Thermal and electrochemical stability of organosilicon electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2013, **241**(1): 311–319.
- [9] ZHANG H, LIU C Y, ZHENG L P, *et al.* Lithium bis (fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2014, **133**(4): 529–538.
- [10] ZHAO Y R, HUANG Z, CHEN S J, *et al.* A promising PEO/LAGP hybrid electrolyte prepared by a simple method for all-solid-state lithium batteries. *Solid State Ionics*, 2016, **295**(8): 65–71.
- [11] PITAWALA H M J C, DISSANAYAKE M A K L, SENEVIRATNE V A. Combined effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-fillers and EC plasticizer on ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte (PEO) $_x$ LiTf. *Solid State Ionics*, 2007, **178**(4): 885–888.
- [12] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(11): 359–367.
- [13] CHOI J H, LEE C H, YU J H, *et al.* Enhancement of ionic conductivity of composite membranes for all-solid-state lithium rechargeable batteries incorporating tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  into a polyethylene oxide matrix. *Journal of Power Sources*, 2015, **274**(10): 458–463.
- [14] SHARMA M V N V D, SARMA A V, RAO R B. Electrical conductivity, relaxation, and scaling analysis studies of lithium aluminophosphate glasses and glass ceramics. *Journal of Materials Science*, 2009, **44**(2): 5557–5562.
- [15] HUANG L Z, WEN Z Y, JIN J, *et al.* Preparation and characterization of PEO-LATP/LAGP ceramic composite electrolyte membrane for lithium batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(3): 249–252.
- [16] JIN L Y, JIANG Y X, LIAO H G, *et al.* FTIR spectroscopic studies of PEO-based polymer electrolyte with ionic liquid. *Chemical Journal of Chinese University*, 2009, **30**(4): 767–771.
- [17] YAN B G, ZHU Y Q, PAN F, *et al.*  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  Li-ion conductor prepared by melt-quench and low temperature pressing. *Solid State Ionics*, 2015, **278**(6): 65–68.
- [18] MOHD R J, OON H S, SURIANI I, *et al.* Effects of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-filler and EC plasticizer on the ionic conductivity enhancement of solid PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  solid polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, 2011, **196**(7): 41–47.