

## 苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝聚苯胺及其锂盐络合 固体电解质的合成与性能研究\*

柴春鹏 王云普\*\* 李玉峰 张发爱

(西北师范大学化学化工学院 甘肃省高分子材料重点实验室 兰州 730070)

**摘要** 合成了侧链悬挂苯并-12-冠-4 小环冠醚功能基的接枝聚苯胺,经锂盐络合和十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂,得到新型的电子-离子混合导体.用四探针法测得其室温电导率高达  $10^{-2}$  S/cm.采用红外光谱分析化学结构,扫描电镜观察了表面形貌.X射线衍射分析证明此种混合导体为无定形态,有利于离子导电.热分析表明它有良好的热稳定性.

**关键词** 聚合物固体电解质,冠醚,混合导体

固体聚合物电解质(SPE)是由极性聚合物和金属盐络合形成的一类在固态下具有离子导电性的功能高分子材料.1973年英国的Wright<sup>[1]</sup>等首先报道了聚环氧乙烷(PEO)-碱金属盐的络合物具有离子导电性,从此揭开了聚合物电解质研究的序幕.1975年Feuillade<sup>[2]</sup>首次报道了聚丙烯腈(PAN)的聚合物电解质,它是由聚合物、电解质盐、低分子有机溶剂三组分复合而成的凝胶型体系被称为凝胶聚合物电解质.1979年法国的著名学者Armand等<sup>[3]</sup>对聚醚和碱金属盐形成的一系列复合物进行了广泛的研究,发现PEO的碱金属盐络合物在40~60℃时离子电导率达  $10^{-5}$  S/cm且具有良好的成膜性能,可以充当带有碱金属电极的新型可充电电池的电解质,即可用作锂离子电池的电解质,首次提出了聚合物固体电池的设计,由于聚合物电解质具有质轻、易成膜、粘弹性、稳定性较好等优点,使人们对它的研究产生了极大的兴趣和关注<sup>[4,5]</sup>.

聚合物固体电解质研究初期,人们的注意力一直集中在材料的离子导电性上,后来认识到,电化学反应的电极材料需要离子-电子混合导体.导电高分子真正应用到电池的电极材料中,除了要求其自身具有较好的稳定性以外,还要与介质有一定的离子导电性,因为离子导电性决定高容量的掺杂过程.用离子-电子混合导体制备的新型电池电极材料,可以避免“电极-电解质”界面的钝化问题,有利于提高电池的性能.混合导体还可用作

固体电致显色屏板的电色材料.它为固体电化学、生物电化学等领域的基础研究开辟了新的研究方向<sup>[6]</sup>.最先受非计量氧化物具有电子导电性的启发,把碘分子引入聚醚/锂盐复合物体系,使 $I_2$ 与 $I^-$ 结合成多碘负离子,形成离子、空穴导电的混合导体,这类混合导体的离子导电性和电子导电性都随碘掺杂量的增加而提高<sup>[7]</sup>.有研究者尝试用高分子固体电解质和导电高分子机械共混的方法来制备混合导体,但因其界面问题很难获得满意的结果.

聚苯胺是典型的电子导电聚合物,它具有结构多样化,独特的掺杂机制,优异的物理化学性能,良好的稳定性和原料价廉易得等优点,是导电聚合物研究的热点之一<sup>[8-11]</sup>.

本文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,冠醚空腔中络合锂离子,结构式见示意图1.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.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂及处理

二氯三甘醇参照文献[12,13]方法自制,无色透明溶液,bp为108℃/1066.57 Pa,(FT-IR:  $\nu_{Cl-C}$ , 670  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-O-C}$ , 1130  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{-CH_2}$ , 2870  $cm^{-1}$ );本征态聚苯胺按文献[14,15]合成;邻苯二

\* 2005-09-05 收稿,2006-02-07 修稿; \*\* 通讯联系人, E-mail: wangyp@nwnu.edu.cn

酚、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化钠、正丁醇、正庚烷、丙酮、氯仿、乙醚、石油醚、1,2-二氯乙烷等均为分析纯试剂;十二烷基苯磺酸(DBSA)为化学纯;氯磺酸经重新蒸馏后立即使用;高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )真空 $130^\circ\text{C}$ 干燥 48 h 后使用。

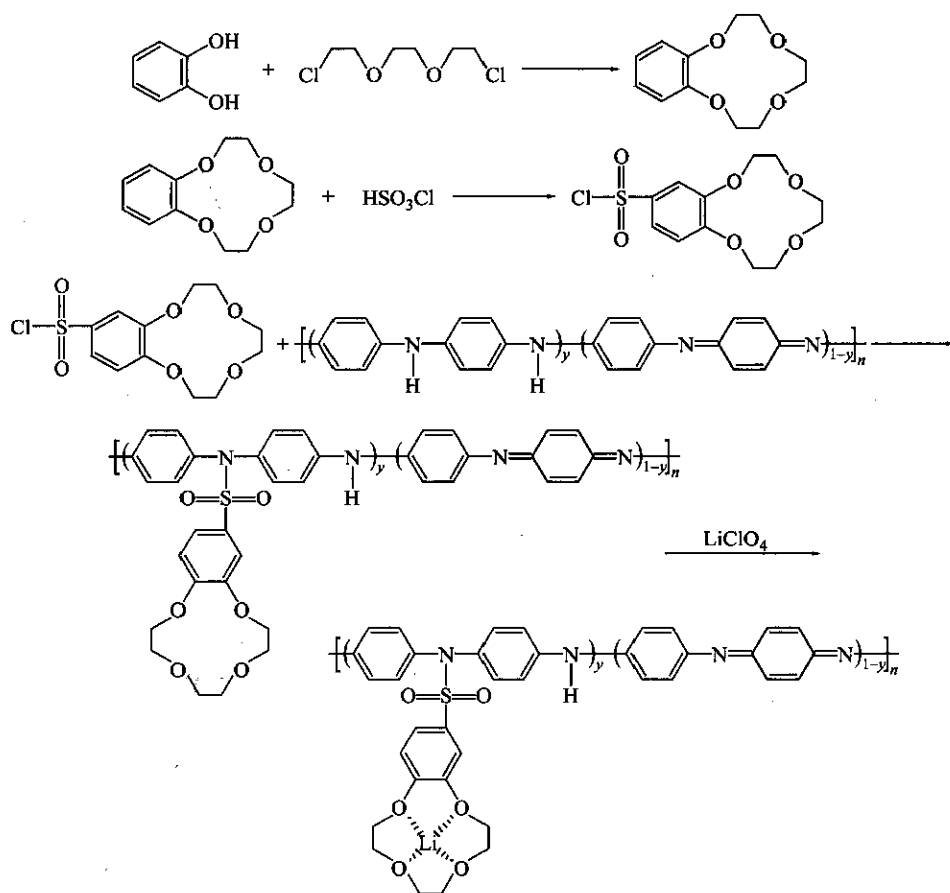
## 1.2 测试仪器

熔点用北京泰克仪器有限公司的 X-6 显微熔点测定仪测得;元素分析采用意大利 Cabol-Erba 1106 型元素分析仪; $^1\text{H-NMR}$  用 300 Varian NMR 核磁共振仪测定, TMS 为内标, 溶剂为  $\text{CDCl}_3$ ; 红外光谱, 样品用 KBr 压片后, 用美国尼高尼公司产

360 型 FT-IR 光谱仪测;金属含量用日本岛津公司 ICPO-1000S 等离子发射仪测定;热分析使用上海分析天平厂 ZRY-ZP 型热分析仪测试, 升温速率  $10\text{ K/min}$ ; SEM 照片采用日本日立公司 S-450 型扫描电镜拍摄, 加速电压  $20\text{ kV}$ ; X 射线衍射用日本马克公司 JD3621N 型全自动 X 射线衍射仪测得;室温电导率用 Solartron Schlumberger 生产的 7081 Precision Voltmeter 四探针仪测量。

## 1.3 合成路线

功能化聚苯胺的合成路线见示意图 1。



Scheme 1 Synthesis route of functionalized poly(amine)

## 1.4 苯并-12-冠-4(B12C4)的合成<sup>[16, 17]</sup>

在 250 mL 三口圆底烧瓶中加入 4 g(0.1 mol) 氢氧化钠和 10.5 g(0.25 mol)  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 加 15 mL 水溶解, 然后加 120 mL 正丁醇, 在氮气保护下迅速加入 11 g(0.1 mol) 邻苯二酚, 激烈搅拌下回流 0.5 h, 用恒压漏斗在 20 min 内滴加 16 mL(0.1 mol) 二氯三甘醇, 继续氮气保护搅拌回流反应 26 h 后, 冷至室温. 加约 3 mL 的浓盐酸, 静置过

夜, 抽滤, 用少量丙酮洗涤滤饼, 合并滤液, 先常压然后水泵减压蒸除溶剂, 剩余黑色粘稠物, 用中性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  拌干, 置于索氏提取器中, 用 150 mL 正庚烷提取 24 h, 然后再用 100 mL 乙醚提取 6 h, 蒸除溶剂(乙醚和正庚烷), 冷却析出白色晶体, 加乙醚溶解, 将不溶的少量白色针状晶体滤除(此白色晶体为副产物二苯并-24-冠-8, mp,  $101\sim 102^\circ\text{C}$ ). 收集乙醚滤液, 然后蒸除乙醚, 得到淡黄色油状物, 用

石油醚回流加热溶解,放在冰箱中冷冻,析出白色片状结晶,抽滤,室温真空干燥,得 3.98 g,产率 17.76%, mp, 44 ~ 45°C (文献值 44 ~ 45.5°C<sup>[13]</sup>). 元素分析: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, 实测值% (计算值%): C 63.98 (64.27), H 7.27 (7.14). <sup>1</sup>H-NMR: δ<sub>H</sub> = 6.83, 6.60 (s, 4H, Ar—H); δ<sub>H</sub> = 4.18, 3.81, 3.52 (s, 12H, —CH<sub>2</sub>—). 红外分析: 1121 cm<sup>-1</sup> (烷基醚键伸缩振动峰), 1263 cm<sup>-1</sup> (芳基醚伸缩振动峰), 1593、1503 cm<sup>-1</sup> (苯环骨架伸缩振动峰), 750 cm<sup>-1</sup> (苯环上邻位取代碳氢面外弯曲振动峰).

### 1.5 苯并-12-冠-4 磺酰氯的合成<sup>[18]</sup>

称取 2.24 g (0.01 mol) B12C4, 溶解在 25 mL 氯仿中, 将溶液冷却至 -5 ~ -10°C (冰盐浴, 冰: 盐 = 3:1) 在氮气保护下, 磁力搅拌缓慢滴加 6.65 mL (0.1 mol) 新蒸的氯磺酸, 滴加完后, 将反应体系的温度提高到室温 (25°C) 继续搅拌反应 5 ~ 6 h. 将反应混合物小心倒入冰水中, 分出氯仿层, 分别用 30 mL 氯仿萃取水相 3 次, 合并氯仿, 用无水 CaCO<sub>3</sub> 干燥中和, 真空旋转蒸除氯仿, 将剩余的黄色油状物用正庚烷重结晶, 得到奶白色粉末状固体 2.15 g, 产率 66.7%, mp, 75 ~ 76°C. 元素分析, 实测值% (计算值%): C 44.39 (44.56), H 4.39 (4.65). <sup>1</sup>H-NMR: δ<sub>H</sub> = 7.40, 6.91 (s, 3H, Ar—H); δ<sub>H</sub> = 4.19, 3.80, 3.51 (s, 12H, —CH<sub>2</sub>—). 红外分析: 1367 cm<sup>-1</sup> (磺酰基), 1290 cm<sup>-1</sup> (芳基醚), 1585、1497 cm<sup>-1</sup> (苯环骨架), 1144、1070 cm<sup>-1</sup> (烷基醚).

### 1.6 苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝聚苯胺 (B<sub>1</sub>) 的合成<sup>[19]</sup>

称取 1 g 本征态聚苯胺, 再称取制得的苯并-12-冠-4 磺酰氯 0.5 g, 放入 100 mL 的单口圆底烧瓶中, 加入 50 mL 1,2-二氯乙烷作溶剂, 升温至回流, 反应 12 h 后, 加入蒸馏水进行水解反应, 然后洗涤减压抽滤, 真空干燥至恒重, 得深紫色固体粉末 1.164 g, 产率为 77.6%.

### 1.7 苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝聚苯胺锂离子络合物 (B<sub>2</sub>) 的合成

称取 1 g 聚合物 B<sub>1</sub>, 加 40 mL 1,2-二氯乙烷, 加热回流, 滴加 0.5 g LiClO<sub>4</sub> 的 10 mL 丙酮溶液, 回流反应 12 h, 冷却, 抽滤, 用丙酮洗涤, 真空干燥至恒重的紫黑色固体 1.032 g, ICP 测得 Li<sup>+</sup> 含量 0.14%.

### 1.8 B<sub>1</sub> 和 B<sub>2</sub> 聚合物的掺杂

配置浓度为 0.5 mol/L 的十二烷基苯磺酸 (DBSA) 水溶液 50 mL, 将 0.5 g 聚合物粉末放入其中, 快速搅拌, 控温 75°C, 掺杂反应 18 h 后, 减压过滤, 产物用蒸馏水洗涤直到滤液无酸性, 在 80°C 下真空干燥 48 h, 即得到十二烷基苯磺酸掺杂的聚合物 DB<sub>1</sub> (1.024 g) 和 DB<sub>2</sub> (0.914 g), 均为墨绿色.

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外分析

本征态聚苯胺 (B<sub>0</sub>) 和苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝聚苯胺 (B<sub>1</sub>)、苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝聚苯胺锂离子络合物 (B<sub>2</sub>)、十二烷基苯磺酸掺杂的苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝聚苯胺 (DB<sub>1</sub>)、十二烷基苯磺酸掺杂的苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝聚苯胺锂离子络合物 (DB<sub>2</sub>) 的 IR 谱图 (图 1) 中, 在 1373 cm<sup>-1</sup> 和 1375 cm<sup>-1</sup> 均出现了 O—S—I 的伸缩振动峰, 在 1230 ~ 1245 cm<sup>-1</sup> 出现了芳醚的特征伸缩振动峰, 1140 ~ 1120 cm<sup>-1</sup> 附近有较强的烷基醚键的伸缩振动峰, 这说明苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝到了聚苯胺的分子链上. 在 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub> 的 IR 谱图中仍然存在 N—H 键的伸缩振动峰, 显示苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝聚苯胺的反应不能完全取代氮上的氢, 聚苯胺上只发生了部分 N-磺酰化反应. 但在 DB<sub>1</sub>、DB<sub>2</sub> 的 IR 谱图中 N—H 键的伸缩振动峰完全消失, 说明 DBSA 掺杂后, 聚合物中不存在 N—H 键. B<sub>2</sub> 和 DB<sub>2</sub> 的 IR 谱中还发现在 620 cm<sup>-1</sup> 附近出现了 Li—O 键的特征吸收峰说明冠醚环中配位了锂离子. 另外, 与本征态聚苯胺的红外光谱对比, 侧链悬挂苯并-12-冠-4 磺酰基的聚苯胺的红外吸收略向低频方向移动, 且比本征态聚苯胺的各吸收峰

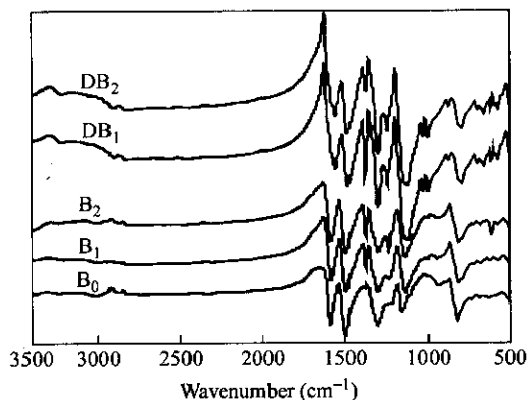


Fig. 1 IR spectrum of polymers

有所增强.  $B_0$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $DB_1$ 、 $DB_2$  的红外光谱特征吸收峰数值列于表 1 中.

Table 1 IR character of polymers ( $\text{cm}^{-1}$ )

| Polymers | $\nu_{\text{N-H}}$ | $\nu_{\text{Ar-O-C}}$ | $\nu_{\text{O-S-O}}$ | $\nu_{\text{C-N}}$ | $\nu_{\text{Ar-O-C}}$ | $\nu_{\text{C-O-C}}$ | $\nu_{\text{Li-O}}$ |
|----------|--------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|
| $B_0$    | 3466               | 1587, 1495            |                      | 1304               |                       |                      |                     |
| $B_1$    | 3478               | 1583, 1492            | 1373                 | 1300               | 1231                  | 1138                 |                     |
| $B_2$    | 3443               | 1585, 1493            | 1373                 | 1300               | 1238                  | 1139                 | 619                 |
| $DB_1$   |                    | 1557, 1482            | 1375                 | 1300               | 1244                  | 1124                 |                     |
| $DB_2$   |                    | 1559, 1483            | 1375                 | 1300               | 1244                  | 1124                 | 622                 |

## 2.2 热分析

聚合物的热重(TG)分析表明(图 2), 5%的失重温度均在 300℃ 以上, 聚合物有良好热稳定性. 从 TG 数据分析可看出, 苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝聚苯胺后聚合物( $B_1$ )的热稳定性比本征态聚苯胺( $B_0$ )略有所下降, 说明侧链悬挂苯并-12-冠-4 分子, 使聚苯胺的刚性结构受到一定的破坏, 整体聚合物分子趋于松散化, 从而使他的热稳定性略有所下降. 经 DBSA 掺杂后, 聚合物( $DB_1$ 、 $DB_2$ )开始失重温度又有下降, 说明掺杂使聚苯胺的刚性结构又受到一定的破坏.

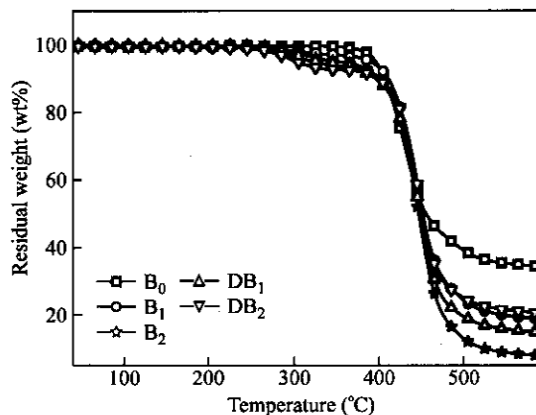


Fig. 2 TGA curves of polymers under nitrogen atmosphere

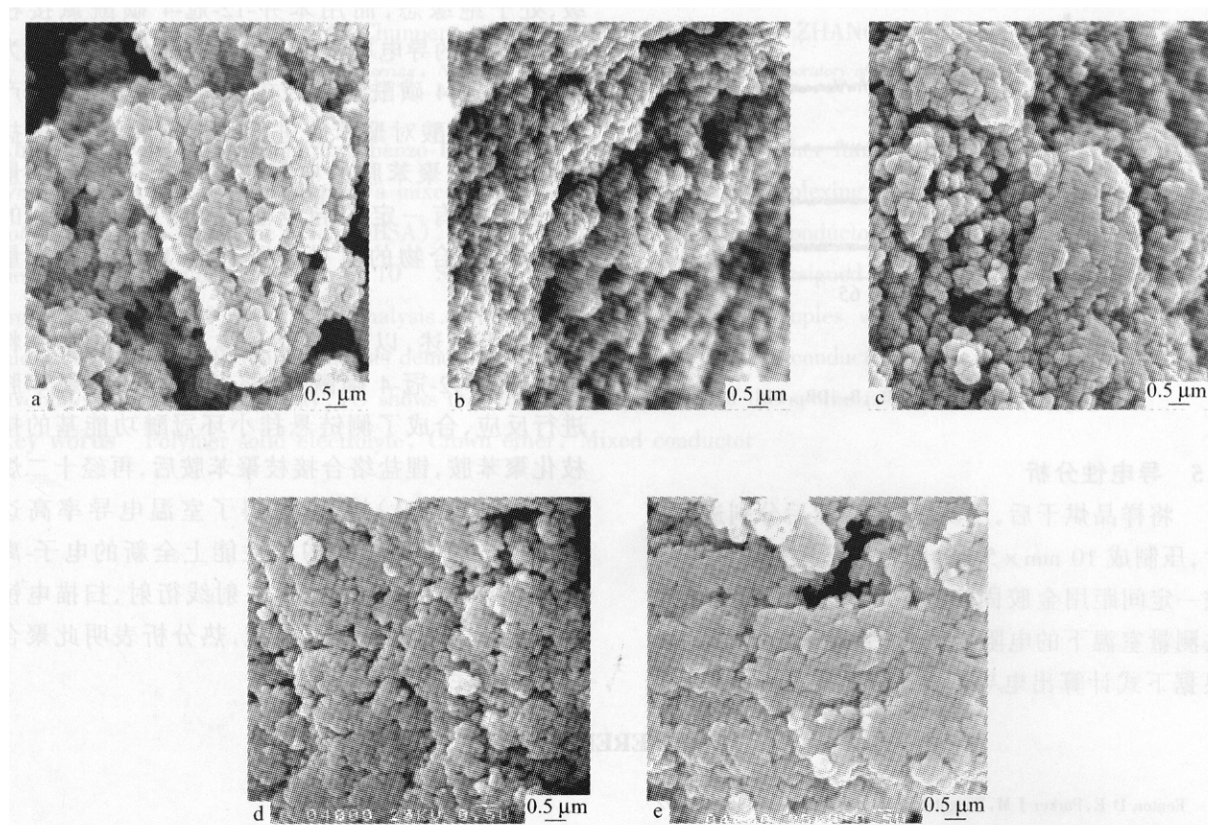


Fig. 3 SEM micrograph of polymers

a)  $B_0$ ; b)  $B_1$ ; c)  $B_2$ ; d)  $DB_1$ ; e)  $DB_2$

### 2.3 扫描电镜分析

从图 3 中可看出,本征态聚苯胺( $B_0$ )和接枝化聚苯胺( $B_1$ )的表面形貌以颗粒状聚集体为主,锂盐络合接枝化聚苯胺( $B_2$ )的表面形貌中除了颗粒状聚集体外还出现了层片状结构,在 DBSA 掺杂的改性聚苯胺( $DB_1$ )和( $DB_2$ )中则以层片状结构为主,而且相比之下  $DB_2$  中层片的面积要更大一些.

### 2.4 X 射线衍射分析

图 4 为聚合物  $B_1$ 、 $B_2$ 、 $DB_1$ 、 $DB_2$  的 X 射线衍射对比图谱(4 种样品在相同的重量和条件下测试).由图可看出在  $2\theta$  为  $25^\circ$  左右处 4 种聚合物都出现了弥散的衍射峰,其峰的尖锐程度次序为  $DB_2 > DB_1 > B_2 > B_1$ .表明侧链悬挂苯并-12-冠-4 分子的聚苯胺没有完整的结晶,锂盐络合接枝化聚苯胺后,分子整体的规整化程度增强.DBSA 掺杂的聚苯胺  $DB_1$ 、 $DB_2$  的衍射峰更尖锐,证明掺杂后聚合物分子内部的结构排列更规整,但仍然没有完整结晶,整体聚合物堆积为无定形态,这有利于离子导电.

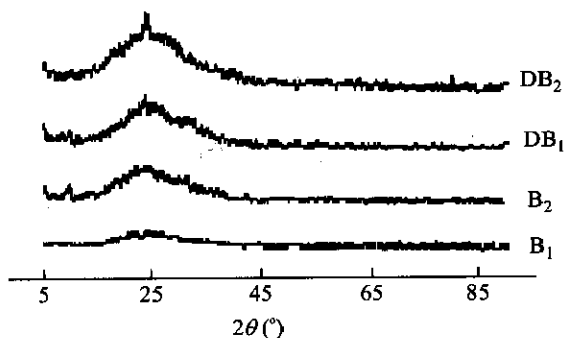


Fig. 4 WXR D patterns of  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $DB_1$ ,  $DB_2$

### 2.5 导电性分析

将样品烘干后,用研钵碾碎,然后分别进行压片,压制成  $10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  的长方形薄片,4 根金线按一定间距用金胶固定在薄片的表面,用四探针法测量室温下的电阻值,测试装置图 5 所示.然后根据下式计算出电导率.四探针测试的相关数据

列于表 2 中.

$$\sigma = 1 / C \times R$$

$$C = 2\pi \times \left[ \frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_2 + S_3} + \frac{1}{S_3} \right]^{-1}$$

式中  $C$  为常数( $\Omega/\text{cm}$ );  $R$  为测得的电阻值( $\Omega$ );  $S$  为金线间的距离.

Table 2 Data of four probe test

| Polymers | $C(\Omega/\text{cm})$ | $R(\text{k}\Omega)$ | $\sigma(\text{S}/\text{cm})$ |
|----------|-----------------------|---------------------|------------------------------|
| $B_1$    | 2.45                  | 5.67                | $7.21 \times 10^{-5}$        |
| $B_2$    | 2.13                  | 3.18                | $1.23 \times 10^{-4}$        |
| $DB_1$   | 2.10                  | 0.02                | $2.78 \times 10^{-2}$        |
| $DB_2$   | 1.99                  | 0.01                | $3.73 \times 10^{-2}$        |

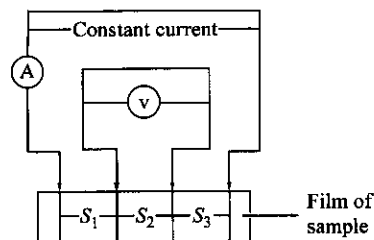


Fig. 5 Device of four probe test

本征态聚苯胺的电导率为  $10^{-12}\text{ S}/\text{cm}$  数量级,处于绝缘态,而用苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝后,聚苯胺的电导率提高了 7 个数量级,这是因为苯并-12-冠-4 磺酰氯接枝的聚苯胺经水解后,产生的微量盐酸对聚苯胺进行了掺杂的结果.锂盐络合接枝化聚苯胺的电导率又增大了一个数量级,说明具有一定的导电能力.经 DBSA 掺杂的  $DB_1$ 、 $DB_2$  聚合物的电导率可达到  $10^{-2}\text{ S}/\text{cm}$  数量级.

综上所述,以苯并-12-冠-4 和氯磺酸为原料合成苯并-12-冠-4 磺酰氯,将其与本征态聚苯胺进行反应,合成了侧链悬挂小环冠醚功能基的接枝化聚苯胺,锂盐络合接枝聚苯胺后,再经十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂,获得了室温电导率高达  $10^{-2}\text{ S}/\text{cm}$  的一种在结构和性能上全新的电子-离子混合导体.用红外光谱、X 射线衍射、扫描电镜表征了化学结构和微观形貌.热分析表明此聚合物的热稳定性较好.

### REFERENCES

- Fenton D E, Parker J M, Wright P V. *Polymer*, 1973, 14: 589 ~ 592
- Feuillade G, Perche P. *J Appl Electrochem*, 1975, 5: 63 ~ 69
- Armand M B, Chabagno J M, Duclot M J. *Fast Ion Transport in Solid*. New York: North Holland Publishing, 1979. 131 ~ 136
- Shiro S, Yo K, Hajime M, Yuichi M, Toru I. *Chem Mater*, 2005, 17: 2041 ~ 2045
- Zbigniew F, Ewa Z M, Wladyslaw W, Agnieszka R, Anna T, Katrin F, Diana G, Emanuel P, Bruno S. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 14907 ~ 14914

- 6 Zhang S S, Yang L L, Liu Q G. *Solid State Ionics*, 1992, 52: 287 ~ 291
- 7 Hardy L C, Shriver D F. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 3823 ~ 3834
- 8 Xuan Zhaolong(宣兆龙), Zhang Qian(张倩). *Journal of Materials Science and Engineering(材料科学与工程学报)*, 2004, 22(1): 150 ~ 153
- 9 Madathil R, Parkesh R, Ponrathnam S, Large M C J. *Macromolecules (Communication)*, 2004, 37(6): 2002 ~ 2003
- 10 Zhang X, Coux W J, Manohar S K. *J Am Chem Soc, (Communication)*, 2004, 126(14): 4502 ~ 4503
- 11 Sawall D D, Villahermosa R M, Lipeles R A, Hopkins A R. *Chem Mater, (Communication)*, 2004, 16(9): 1606 ~ 1608
- 12 Fan Nengting(樊能廷). *Manual of Organic Synthesize(有机合成事典)[M]*. Beijing(北京): Beijing Institute of Technology Press(北京理工大学出版社), 1992. 7 ~ 8
- 13 Perderson C J. *J Am Chem Soc*, 1967, 89(26): 7017 ~ 7036
- 14 Su Jing(苏静), Wang Gengchao(王庚超), Deng Huishan(邓惠山), Fan Xiaqing(范晓青). *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)*, 2002, 15(2): 122 ~ 126
- 15 Song Yuexian(宋月贤), Wang Hongli(王红理), Zheng Yuansuo(郑元锁), Xu Chuanxiang(徐传镛). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (1): 92 ~ 95
- 16 Qin Shenying(秦圣英), Jin Rongjiu(金荣久), Liu Yiyuan(刘义远). *Chemical Reagents(化学试剂)*, 1981, (5): 29 ~ 31
- 17 Huang Zaifu(黄载福), Pu Xianzhang(卜宪章), Wan Huijie(万惠杰), Xu Wei(徐伟). *Journal of Wu Han University Natural Science Edition(武汉大学学报(自然版))*, 1996, 42(2): 179 ~ 184
- 18 Маркоеский Л И, Рудкевич Д М, Кальченко В И. *Журнал Органической Химии*, 1989. Т. 25. Вып. 9
- 19 Feng Wei(封伟), Wei Wei(韦玮), Wu Hongcai(吴洪才), Wan Meixiang(万梅香). *Journal of Xi' AN Jiaotong University(西安交通大学学报)*, 1999, 33(10): 27 ~ 31

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYANILINE GRAFTED BY BENZO-12-CROWN-4 SULFONIC ACID CHLORIDE, AND SOLID ELECTROLYTE OF ITS COMPLEXES WITH LITHIUM SALT

CHAI Chunpeng, WANG Yunpu, LI Yufeng, ZHANG Faai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Gansu Key Laboratory of Polymer Materials, Lanzhou 730070)

**Abstract** Polyaniline containing benzo-12-crown-4 small cycle crown ether functional groups in side chains was synthesized. It was used to prepare a mixed electron-ion conductor by complexing with lithium salt and doping with dodecyl benzene sulphonic acid (DBSA). The conductivity of the mixed conductor was tested, using the four-probe method, and its value is as high as  $10^{-2}$  S/cm at room temperature. The designed chemical structure of product was proved by means of the FT-IR analysis. The surface morpholog of samples was studied by scanning electron microscopy. X-ray diffraction analysis demonstrated that this kind of mixed conductor is an amorphous solid, which is favorable for ionic conductivity. TG shows that the thermal stability of the synthesized polymer is very good.

**Key words** Polymer solid electrolyte, Crown ether, Mixed conductor