

锂电池用嵌段共聚物电解质的研究进展

许裕忠^a 童永芬^{a*} 谈利承^b 陈义旺^{b*}(^a南昌航空大学环境与化学学院 南昌 330063; ^b南昌大学化学学院 南昌 330031)

摘 要 离子导体嵌段共聚物电解质作为一种固态锂电池导离子材料引起了人们的广泛关注。嵌段共聚物的自组装行为为设计微观尺寸有序结构提供了一种可能。这种有序纳米结构既保证聚合物电解质良好的机械性能,同时又拥有与其它聚合物电解质相当的离子电导率,为进一步组装高性能、易加工的锂电池器件提供了一种可能。本文综述了聚氧化乙烯型嵌段共聚物和单离子型嵌段共聚物,并总结了近期嵌段共聚物电解质的形貌影响离子电导率的实验研究结果,最后评述了嵌段共聚物电解质面临的挑战,并对未来研究进行了展望。

关键词 嵌段共聚物电解质;锂电池;离子电导率;形貌

中图分类号:O646.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)03-0245-17

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.03.160438

自从日本 Sony 公司在市场上推出锂离子电池以来,就因其能量高、充放电性能好、使用寿命长等特点而受到了人们的广泛关注。应用表明,锂离子电池是一种理想的小型绿色电源。锂离子电池有机液体电解质发展较早,该类电解质存在如下问题:能量密度提高潜力不大,漏液危险无法避免,对封装要求高,固定的尺寸阻碍了电子产品向灵活化、微型化发展的要求。因此,第二代可充电锂离子电池——聚合物锂离子电池就应运而生。1973年, Wright 等^[1]报道了聚氧乙烯(PEO)-KSCN 复合物的导电研究,发现溶解在聚合物中的离子通过传输可以导电,自此开启了全固态聚合物电解质的研究。1978年, Armand 等^[2]指出聚合物与盐形成的复合物有望成为高能量密度电池的电解质,随后又提出了离子在聚合物电解质中的传输机理。这些研究引起了人们对聚合物电解质的极大研究兴趣。此类电池采用全固态或半固态结构,克服了液体电解质电池存在易漏液、短路、不够安全等问题,同时还弥补了无机固体电解质电导率低、脆性大、成膜性差、机械形变差的不足,另外,电池可采用的软性封装材料,如铝塑膜等,允许弯曲、折叠,使得电池外形设计可以更加灵活、方便,且总体质量轻,质量比能量大幅度提高。但该类电解质存在的一个最大的问题是室温电导率低。因此,围绕如何提高聚合物电解质室温离子电导率一直是近年来研究的热点问题。研究人员尝试了不同的改性方法,例如,降低聚合物相对分子质量、加入低相对分子质量的增塑剂、设计支化结构等。但这些方法的引入势必会牺牲电解质的机械性能。目前,设计合适的嵌段共聚物是改善聚合物电解质电化学性质的一种有效方法。嵌段共聚物可以将多种聚合物的优良性质结合在一起,得到性能比较优越的功能聚合物材料。这类聚合物具有相对分子质量可控、相对分子质量分布较窄、分子结构与组成可设计等特点。将其引入到聚合物电解质中,既能保证聚合物电解质尺寸稳定性和热稳定性,同时又能进一步提高离子电导率等电化学性质。

早在1987年, Giles 等^[3,4]提出将嵌段共聚物用于锂电池中。该课题组将聚乙二醇单甲醚(MPEG)接枝到聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(PS-PB-PS)三嵌段共聚物中得到 PS-P(B-g-MPEG)-PS 嵌段共聚物,考察了锂盐(LiCF_3SO_3)和聚乙二醇(PEG)链段的长短对聚合物电化学性能的影响,发现膜的制备

2016-11-02 收稿,2016-12-22 修回,2016-12-27 接受

国家自然科学基金(21404054)、航空科学基金(2015ZF56020)、江西省教育厅科技项目(DB201602034)、高等学校博士学科点专项科研基金(博导类)(20133601110004)、高等学校博士学科点专项科研基金(新教师类)(20133601120006)项目资助

通讯联系人:童永芬,讲师; Tel:0791-83953377; Fax:0791-83953373; E-mail:tongyongfen@nchu.edu.cn; 研究方向:锂电池聚合物电解质

共同通讯联系人:陈义旺,教授; Tel:0791-83969562; Fax:0791-83969561; E-mail:ywchen@ncu.edu.cn; 研究方向:有机太阳能电池、电化学能源材料

工艺直接影响着电解质的电导率,其最高室温电导率值可达 10^{-5} S/cm 数量级。随后,在 1989 年,Khan 等^[5]报道出一种 ABA 三嵌段共聚物电解质甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯-聚苯乙烯-甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯(POEM-PS-POEM),当 $n(\text{乙氧基(EO)}) : n(\text{锂盐}(\text{LiClO}_4)) = 17:1$ 时,最大室温电导率可达 1.2×10^{-6} S/cm。随后,陆续有科研工作人员合成不同结构的嵌段共聚物作为聚合物电解质用于锂离子电池中。

基于聚合物电解质中亲离子部分链段的不同,嵌段共聚物电解质主要有聚氧化乙烯型嵌段共聚物和单离子型嵌段共聚物。下面分别对这两类嵌段共聚物电解质及其形貌的研究进展进行详细论述。

1 嵌段共聚物电解质

1.1 聚氧化乙烯型嵌段共聚物

在锂离子电池聚合物电解质中,聚氧化乙烯(PEO)或相对分子质量相对较小的聚乙二醇(PEG)是研究最广泛的材料,PEO 的分子结构和空间结构决定了它既能提供足够高的给电子基团密度,又具有柔性聚醚链段,从而能以囚笼效应有效地溶解阳离子,被认为是最好的聚合物类型的盐溶剂。当锂盐 LiX “溶于”PEO 中,可发生电离,形成阴离子 X^- 、 Li^+ 及离子对 $[\text{LiX}]$,离子对可与 Li^+ 或 X^- 进一步结合形成离子簇 $[\text{Li}_2\text{X}]^+$ 或 $[\text{LiX}_2]^-$ ^[6]。另外,PEO 链段上的氧原子有孤对电子,而 Li^+ 存在 $2s$ 空轨道, Li^+ 通过与氧原子的配位与解离实现在纯固态聚合物电解质中的迁移(图 1)。在电场作用下,随着高弹态中分子链段的热运动提供了类似液体的活动度, Li^+ 不断的与氧原子发生配位-解离的过程,通过局部松弛和 PEO 的链段运动实现了 Li^+ 的定向快速迁移。但其室温电导率仅为 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}$ S/cm,远远达不到实际应用要求,原因是全固态聚合物电解质传输锂离子的机理和液体传输不同。Berthier 等^[7]利用核磁共振技术研究表明,固态聚合物电解质中的离子主要是通过非晶态传输,指出了 PEO-盐复合物具有低室温电导率($<10^{-7}$ S/cm)的主要原因是 PEO 具有高度结晶的结构。因而要求聚合物链段有足够的运动能力,玻璃化转变温度(T_g)尽量要低,这就需要对 PEO 体系进行改性。改性的出发点主要基于降低聚合物的结晶度、增加聚合物链段的柔顺性以提高链段的运动能力,促进 Li^+ 的迁移。主要的方法有共混、支化、接枝 PEG 低聚物到聚合物主链上或交联 PEO 基底聚合物。然而一味地降低 PEO 的结晶性,势必会牺牲聚合物的力学性能。因此,嵌段共聚物是一种既能保证聚合物力学性能同时,又可以提高离子电导率的一种有效方法。

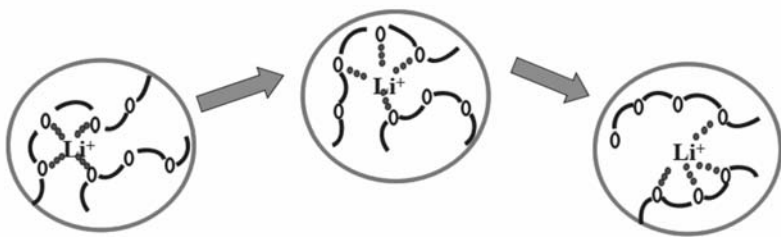


图 1 Li^+ 在 PEO 中的迁移图

Fig. 1 The migration of Li^+ in PEO

1.1.1 两性分子嵌段共聚物 两性分子自组装被用于聚合物电解质是提高离子电导率的一种重要方法,因为通过自组装能得到微观相分离结构,锂离子在微观的 PEO 或 PEG 固定通道中进行传输。另外,共聚链段的引入也可以很好地抑制 PEO 链的结晶,增加分子链段的运动能力,有效地传输锂离子。Yang 课题组^[8]合成了一种基于甲基丙烯酸酯为主链,聚乙二醇(PEG)为侧基的梳型聚合物电解质,分别以甲氧基和十六烷基作为聚乙二醇的端基。该固态电解质在 30 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 下电导率分别可以达到 1.3×10^{-4} 和 7.9×10^{-4} S/cm。研究证明,由于十六烷基的引入,抑制了侧链 PEG 的部分结晶,增加了 PEG 的运动能力,所以电导率得到较大提高。用原子转移自由基聚合方法(ATRP)聚合的两性共聚物聚(氯乙烯-甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯)(PVC-POEM)与 LiCF_3SO_3 混合形成的聚合物电解质具有相分离结构,锂盐溶解在导电的 POEM 相中。室温下,该电解质电导率达 4.4×10^{-5} S/cm^[9]。Yoshimoto

等^[10]以甲基丙烯酸十八醇酯(SMA)与甲基丙烯酸聚乙炔醇(PEM)进行自组装共聚,形成具有特定锂离子通道的电解质。SMA基元增加电解质的机械稳定性,而PEM则主要对锂离子进行有效传输。该电解质能在纳米尺寸内形成SMA相和PEM相。当 $m(\text{PEM}):m(\text{SMA})=7:3$ 时,在50℃下,电导率可达 $2.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$,比没有SMA单元的PEM的电导率要高。

嵌段共聚物的链段一般由两部分组成,一种链段起着传输锂离子的作用,另一部分往往是为了优化其它性能,例如机械性能。这一链段经常具有高的玻璃化转变温度,例如聚苯乙烯(PS)。这种体系具有很强的自组装能力,能在微观区域内形成有序的结构而得到人们广泛的研究^[11-12]。

Balsara等^[13]对线型嵌段共聚物PS-PEO掺杂锂盐进行了广泛的研究,对其层状结构进行了研究,利用元素映射证明锂离子存在于PEO的中心区域并进行传输(图2),这主要是因为PS-PEO的界面区域PEO链主要以伸展的构象存在,不利于与锂离子络合。同时对嵌段比例进行了研究,证明对称性的二嵌段随着PEO链的增加电导率增加并达一个最大值,在60℃条件下,最大电导率值为 $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ^[14-15]。对于三嵌段PS-PEO-PS体系,其60℃的电导率可达 $2.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ^[16]。

考虑到梳型聚乙二醇有着更好的运动能力,能够抑制聚合物链段结晶。将其与PS共聚,在60℃时,其电导率为 $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ^[17-18]。Niitani等^[19-20]

对B-A-B型梳型PEO与PS的拉伸性能进行了研究,发现当PEO相摩尔分数至少达到80%时,其离子电导率才能达到 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,但其拉伸性能很差。

因此,嵌段共聚物的组成和结构直接影响着聚合物电解质的机械性能、离子电导率及其它电化学性能。Devaux等^[21]将EO链以线型或梳型结构引入到与聚苯乙烯链段嵌段优化组装,得到最佳物理化学性能的嵌段共聚物。发现线型的PS-PEO-PS具有最好的高电导率和机械性能。梳型结构的EO与PS嵌段共聚,唯一的优点是能很好的抑制EO链的结晶性质,在室温条件下,有着相对较高的电导率,但该类电解质组装电池的循环性能差。而线型嵌段共聚物表现出好的能量保持性,在高倍率的长时间循环下,不易衰减,并能有效抑制枝晶的产生。

1.1.2 有机-无机杂化嵌段共聚物 无机纳米材料引入到聚合物电解质中,在降低聚合物玻璃化转变温度的同时提高电解质的机械强度,增加了电解质的独立成膜性能。

多面体倍半硅氧烷(POSS)作为一种纳米级的有机无机杂化材料,由于其优越的机械性能而作为一种很好的纳米填料广泛用于聚合物复合材料中^[22-23]。POSS由于其特殊的立体效应,能在聚合物体系中提供额外的自由体积,有助于提高聚合物链段运动能力。Lee等^[24-25]进行了POSS与PEO形成嵌段共聚物的研究。以聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯(PEGMA)和3-(3,5,7,9,11,13,15-七异丁基五环[9.5.1.13,9.15,15.17,13]-八面体硅氧烷-1-基)甲基丙烯酸酯(MA-POSS)为单体形成共聚物,研究了POSS含量和聚合物形态对电解质性能的影响,其结构式如图3所示。发现当POSS含量相同时,嵌段共聚物电解质的电导率比无规共聚的高出一个数量级以上,即使他们的 T_g 相差不大。当MA-POSS摩尔分数为31%时,其室温锂离子电导率可达 $2.05 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。这主要是归功于嵌段共聚物形成了纳米微相分离而形成离子传输通道。

由于支化聚合物具有无定型、好的加工性能和众多支化链段有利于离子的传输而被广泛用于固态聚合物电解质材料进行研究^[26-27]。支化结构拥有比线型聚合物更大的自由体积,有利于分子链段的运动。Lee课题组^[28]继续合成含POSS的有机-无机支化嵌段共聚物,其结构式如图4所示。通过改变嵌段比例,对共聚物的独立成膜性能进行了研究,并进一步与前期线型嵌段共聚物进行比较,发现含摩尔分数为21%的MA-POSS支化嵌段共聚物电解质在60℃条件下的电导率为 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,而同等条件下的线型嵌段共聚物电导率值为 $5.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$,意味着支化嵌段共聚物提高了分子链段的运动,具有

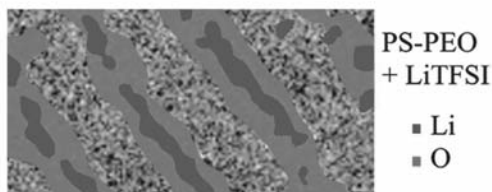


图2 PS-PEO嵌段共聚物掺杂LiTFSI的元素映射图^[13]

Fig.2 Elemental mapping of a PS-PEO block copolymer SPE doped with LiTFSI^[13]

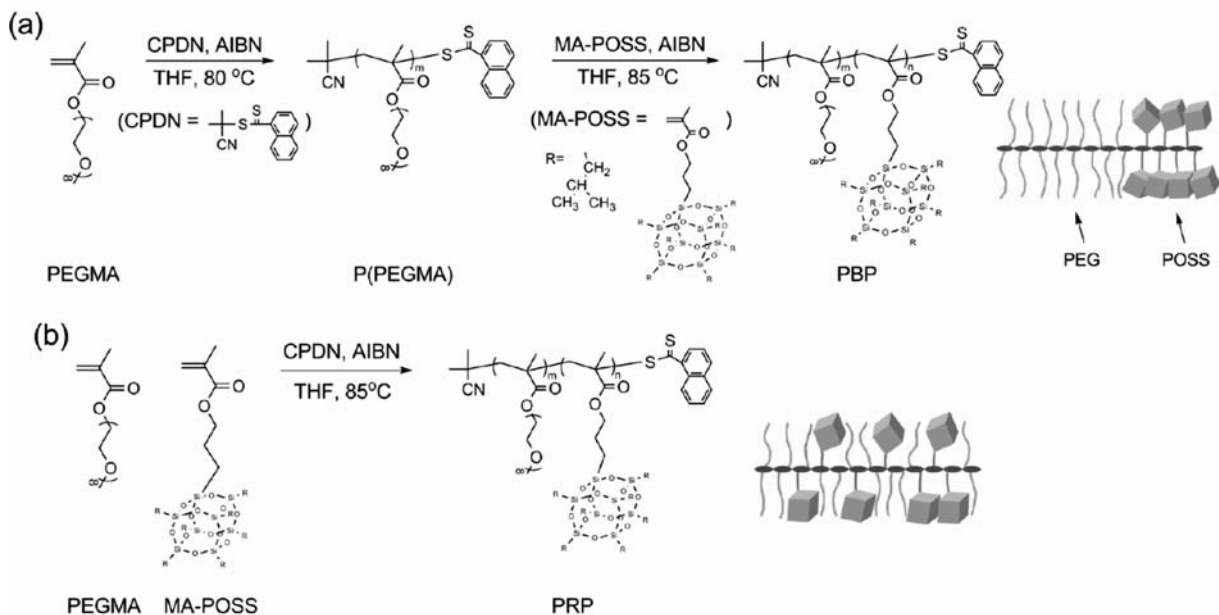


图 3 嵌段共聚物 PBP(a) 和无规共聚物 PRP(b) 的合成路线^[25]

Fig. 3 Synthesis of (a) poly(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate)-block-poly(methacrylisobutyl-POSS) (PBP) and (b) poly(poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate-random-methacrylisobutyl-POSS) (PRP) via RAFT polymerization^[25]

更高的离子电导率值,且在 60 °C 条件下表现出很好的电池性能,不存在安全问题。

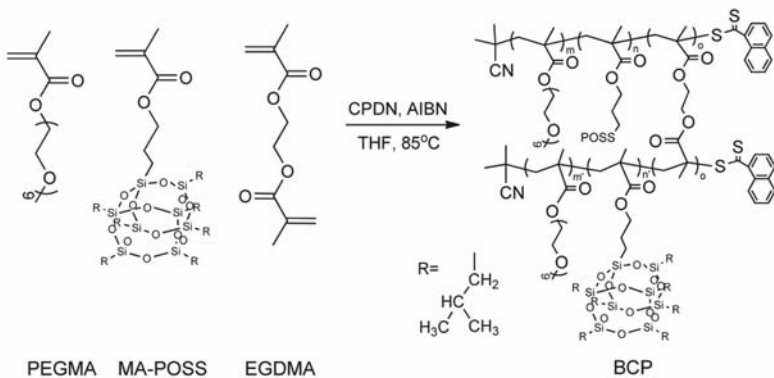


图 4 有机-无机杂化嵌段共聚物 (BCP) 的合成路线^[28]

Fig. 4 Synthesis of organic/inorganic hybrid branched-graft copolymer(BCP) via RAFT polymerization^[28]

为了进一步提高全固态锂离子电池的性能,该课题组还研究了基于 SiO_2 纳米粒子的壳-核型复合聚合物电解质(合成路线如图 5 所示),通过纳米粒子的引入,能进一步提高聚合物电解质的电导率和机械稳定性。30 °C 下,最大电导率可达 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,比其它类似结构电解质的电导率值高了一个数量级^[29]。

1.1.3 液晶分子嵌段共聚物 两性分子自组装虽然可以有效地形成微观相分离结构,实现在纳米尺度上得到固定的锂离子传输通道,从而提高聚合物电解质的锂离子电导率。并且由于嵌段共聚物所形成的微观形貌在热力学上是稳定的,可以从本质上提高聚合物电解质的稳定性。然而,该类聚合物电解质的离子电导率提高不明显。主要有如下两个原因:首先,线性高分子链段排列较规整,在两性分子自组装以后,柔性的 PEO 或 PEG 链段容易结晶而不利于对锂离子的传输。其次,锂离子在相分离电解质中进行传输有着各向异性问题,而一般两性分子自组装所得的锂离子传输通道是无序的。因此,相分离结

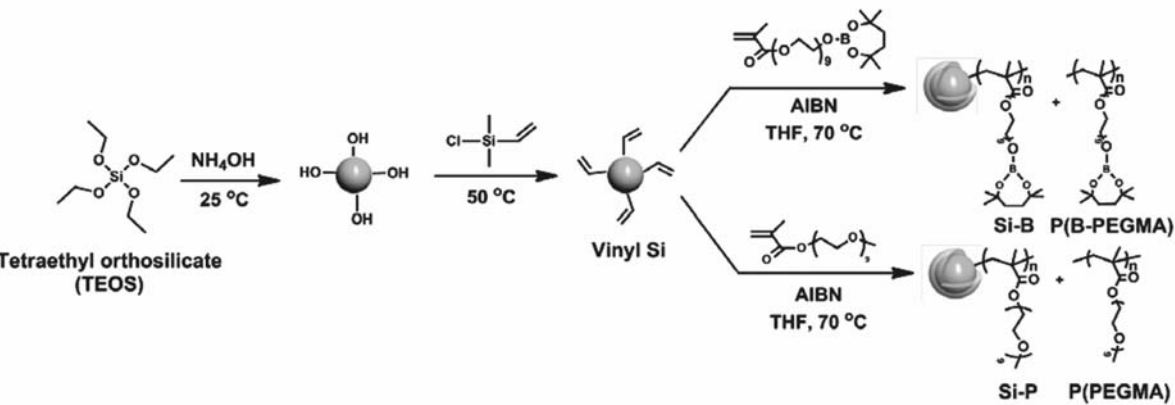


图 5 二氧化硅粒子为核、P(B-PEGMA) 和 P(PEGMA) 为壳的壳-核结构组装^[29]

图 5 Preparation of core-shell silica particles having P(B-PEGMA) and P(PEGMA) in the shell layers abbreviated as Si-B and Si-P, respectively^[29]

构中的固定离子传输通道必须平行于离子传输的方向,如果微观离子通道与离子传输方向垂直,则不能对锂离子进行有效传输,甚至有可能比未组装之前离子电导率更低。因此,将两性分子自组装用于锂离子聚合物电解质还必须保证微观相分离结构的可调控性。有文献^[30-32]报道,引入液晶基元是得到可调控锂离子固定通道聚合物电解质的一种有效方法。液晶具有液体的流动性和各向异性,同时又具有晶体的不完全取向长程有序和位置有序。这些特点使其在分子结构的调控上起到极其重要的作用。它可在分子尺度形成不同的晶体结构,从而调控材料的性能。Osuji 课题组^[33-35]报道了 1D 含液晶基元嵌段共聚分子的自组装,分析了液晶基元对 PEO 结晶性的调控行为,利用磁场对聚合物进行取向,得到规整的微观相分离结构,锂离子选择性地与固定通道中 PEO 进行螯合而形成聚合物电解质(图 6)。并系统探讨了温度和磁场方向对电解质膜离子电导率的影响,研究了离子传输过程中的各向异性问题,离子通道与离子传输方向一致的聚合物电解质的离子电导率有着明显提高。Choi 和 Cho^[36]将支化结构的液晶基元与 PEO 进行嵌段共聚(图 7),改变 EO 链段的比列,研究不同嵌段聚合物及其相应电解质的液晶行为,考察了不同电解质的层状、柱状及螺旋状的微观结构,找出其与离子电导率的对应关系,发现在相同温度下,三维的螺旋液晶结构有着最高的离子电导率值。

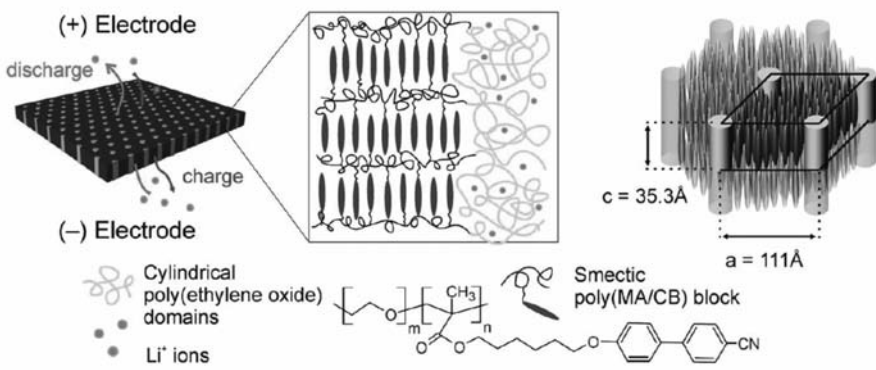


图 6 掺杂 LiClO_4 的 PEO-*b*-PMA/CB 嵌段共聚物电解质膜的结构^[34]

Fig.6 Structure of the poly(ethylene oxide-*b*-6-(40-cyanobiphenyl-4-yloxy)-hexyl methacrylate) PEO-*b*-PMA/CB block copolymer membrane doped with LiClO_4 ^[34]

联苯液晶基元的取向作用可以很大程度地提高聚合物电解质的有序性和规整性,聚合物电解质膜具有很好的微观相分离和形貌有序性,能在微观结构中形成固定的离子传输通道。我们课题组^[37-39]对联苯型液晶聚合物进行了许多的研究(如图 8 所示),支化液晶聚合物和电解质均呈现出良好而稳定的热致液晶行为。支化液晶性嵌段共聚物具有很强的自组装能力,退火后的电解质膜具有很好的微观有

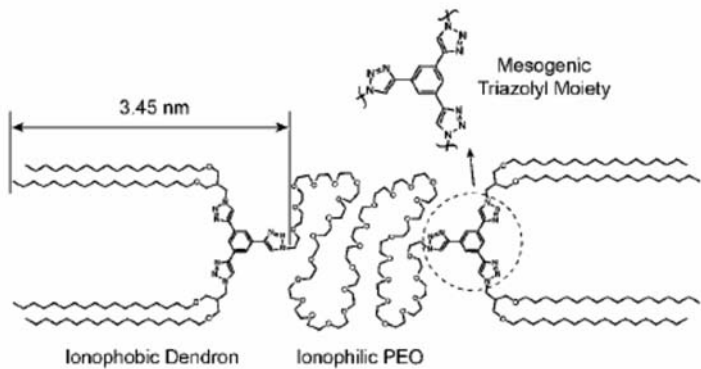


图 7 支化-聚氧化乙烯-支化液晶嵌段共聚物的结构^[36]

Fig. 7 Liquid crystalline dendron-coil-dendron BCP. The length of the PEO coil does not indicate the actual coil length^[36]

序结构及相分离行为,聚合物电解质拥有固定的离子通道对锂离子进行传输。同时,支化结构的引入提高了 PEG 链段的运动能力。通过对聚合物电解质进行在液晶态下退火处理,获得比退火前更高的离子电导率值,说明支化结构的设计增加了 PEG 链段的运动能力,而层状液晶的引入促进了微观有序结构及相分离的形成,聚合物电解质拥有固定的离子通道对锂离子进行传输,有效地提高聚合物电解质的离子电导率、锂离子迁移数等性能。

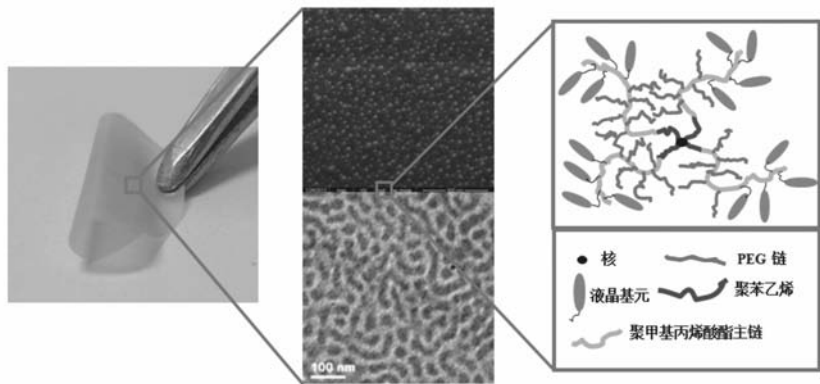


图 8 支化液晶嵌段共聚物电解质的形貌、SEM、TEM 和结构示意图^[37-39]

Fig. 8 Photograph, SEM, TEM images and schematic diagram of liquid crystalline dendron BCP^[37-39]

Stoeva 等^[40]以盘状液晶为主链,相对分子质量为 2000 的 PEG 处于主链两端得到盘状液晶三嵌段共聚物(图 9),将该聚合物和与锂盐共混得聚合物电解质,并将该电解质与质均相对分子质量较大的 PEO($M_w = 3.0 \times 10^5$)性能进行比较,发现该液晶嵌段共聚物电解质锂离子传输机理与 PEO 相中的传输是一致的。

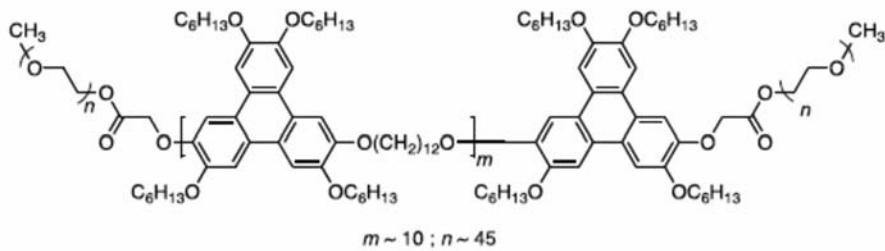


图 9 盘状液晶三嵌段结构示意图^[40]

Fig. 9 Structure of discoid liquid crystalline triblock copolymer^[40]

最近几年,也有一些研究证明,锂离子在结晶性聚合物电解质中的传输能力和在无定形区域内有着

相当的离子传输能力。Sun 等^[41]研究了化学结构完全相同的乙烯氧基处于嵌段共聚物中,不管是无定型或者是结晶态的,均具有相当的离子电导率值(图 10)。这一重要的发现是基于锂离子完全嵌入到晶像结构内部所引起的。这为锂离子在结晶性聚合物中传输提供了新的研究思路。

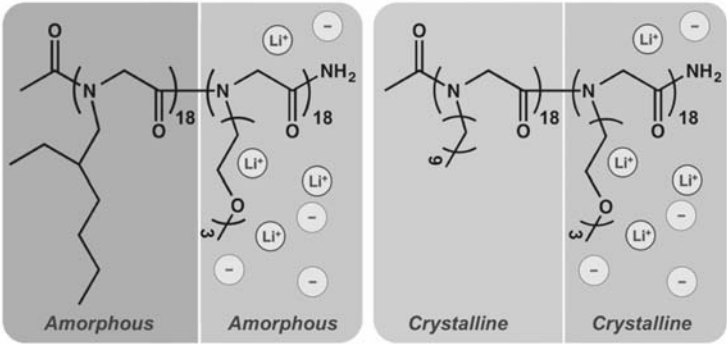


图 10 两种嵌段共聚物 pNeh-*b*-pNte(左边)和 pNdc-*b*-pNte(右边)的结构式^[41]

Fig. 10 Structure of two diblock copolypeptoids: pNeh-*b*-pNte(left) and pNdc-*b*-pNte(right), with identical chain length(18 monomers per block)^[41]

1.2 单离子型嵌段共聚物

锂离子电池电解质中的离子电流有很大一部分是由阴离子产生的,其对电池能量不仅没有贡献作用,还会导致体系内部的浓差极化,降低电池的循环使用性能。单离子导电聚合电解质是一类阴离子不发生迁移,锂离子的迁移数接近于 1 的电解质体系,降低了阴离子的移动(增加了迁移数),其特殊的结构能很好地抑制离子的极化现象,能降低自放电和电极表面的降解,为锂电池中高电导率的电解质提供了一种可能。单离子型嵌段共聚物电解质,所有的电流均由锂离子产生,有望大幅度提高电池的性能。阴离子的单体结构决定了阴离子的电荷离域性能和锂离子的解离能,影响体系中锂离子的迁移浓度,从而改变离子传输率。根据阴离子结构的不同,主要有聚羧酸根型嵌段共聚物和聚三氟甲基磺酰亚胺嵌段共聚物。

1.2.1 聚羧酸根型嵌段共聚物 单离子导体聚合物研究的一个热点问题是如何在保证阴离子固定在聚合物基底不动的基础上来保证阳离子的移动能力。在这类体系中,离子对的相互作用会阻碍锂离子的传输,直接影响电解质的离子电导率。

Ryu 等^[42]以聚十二烷基甲基丙烯酸酯(PLMA)、聚甲基丙烯酸锂(PLiMA)和聚乙二醇甲基丙烯酸酯(POEM)为链段合成 3 种嵌段共聚物。分别是 PLiMA 与疏水链段 PLMA 无规共聚后与 POEM 嵌段共聚[P (LMA-*r*-LiMA)-*b*-POEM], PLiMA 与亲水链段 POEM 无规共聚后再与 PLMA 嵌段共聚[PLMA-*b*-P (LiMA-*r*-OEM)],还有一种是 PLiMA 处于 PLMA 和 POEM 链中间,得 PLMA-*b*-PLiMA-*b*-POEM。实验证明,PLMA-*b*-P (LiMA-*r*-OEM) 电解质表现出最低的离子电导率,原因是羧酸锂链段处于离子传输的 PEOM 链段中,抑制了锂离子的解离。而聚甲基丙烯酸锂与 POEM 嵌段共聚的两种共聚物具有微观相分离结构(图 11),提高锂离子的解离能力,相比 PLMA-*b*-P (LiMA-*r*-OEM) 聚合物电解质,离子电导率高 1 ~ 2 个数量级,70 ℃ 下,可达 1×10^{-5} S/cm。文中还探讨了通过加入 BF₃,以提高锂离子的解离能力,增加聚合物电解质的离子电导率。

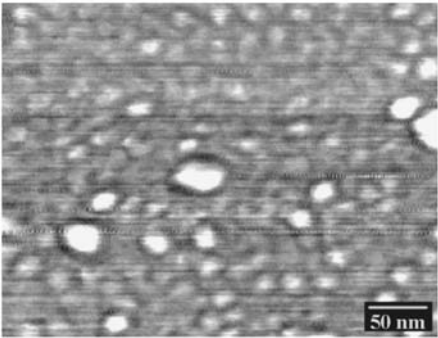


图 11 P (LMA-*r*-LiMA)-*b*-POEM(1:1:1) 聚合物的 AFM 图,较暗相代表 POEM 区域^[42]

Fig. 11 Phase-contrast AFM image of P (LMA-*r*-LiMA)-*b*-POEM (1:1:1) film cast on silicon. The majority POEM domains(62% (mass fraction)) appear as the darker phase^[42]

该课题组还合成了聚甲基丙烯酸锂和正十七烷基功能化的聚氧化丙烯 (PPO) 甲基丙烯酸酯的单离子嵌段共聚物电解质 (图 12)^[43]。由于锂离子的协同作用, PPO 的结晶熔融行为有着很大的改变。当 $n(\text{氧化丙烯基元(PO)}) : n(\text{锂盐}(\text{Li}^+)) = 30:1$ 时, 其室温电导率可达 $1.8 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$, 锂离子迁移数为 1, 说明体系中没有阴离子的移动。实验证实该嵌段共聚物具有较好的自组装作用, 形成固定的离子传输通道, 提高电解质的电导率。

单离子嵌段共聚物电解质在利用单离子聚合物结构特点的基础上, 也充分利用大分子自组装的理念设计新型的嵌段共聚物。Rolland 等^[44] 将传输离子的单离子导体聚(乙二醇甲基丙烯酸酯-甲基丙烯酸锂) (P(MALi-co-OEGMA)) 和聚苯乙烯 (PS) 嵌段共聚, 合成固态聚合物电解质 PS-*b*-P(MALi-co-POEGMA) (图 13)。其中, PS 部分负责聚合物的结构支撑, PMLi 负责提供锂离子, POEGMA 则负责锂离子的传输。由于 PS 的引入, 该聚合物电解质具有良好的独立成膜性能, 通过分子的自组装, 形成较好的微观相分离结构。同样, 由于羧酸根与锂离子之间的作用力太强, 通过加入路易斯酸 BF_3 后, 离子电导率值得到显著提高。电解质室温电导率可达 $2.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。并且, 由于单离子结构的引入, 赋予该电解质接近于 1 的高离子迁移数, 且降低了由于锂盐掺杂所引起的功率限制, 该电解质的电化学稳定窗口为 4.5 V, 同时具有很好的电极界面稳定性。

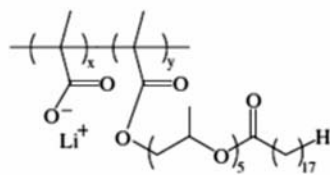


图 12 聚甲基丙烯酸锂-(正十七烷基)聚氧化丙烯 (PPO) 甲基丙烯酸酯型共聚物结构式^[43]

Fig. 12 Structure of lithium methacrylate and heptadecane- functionalized poly (propylene oxide) (PPO) methacrylate based single-ion polymer^[43]

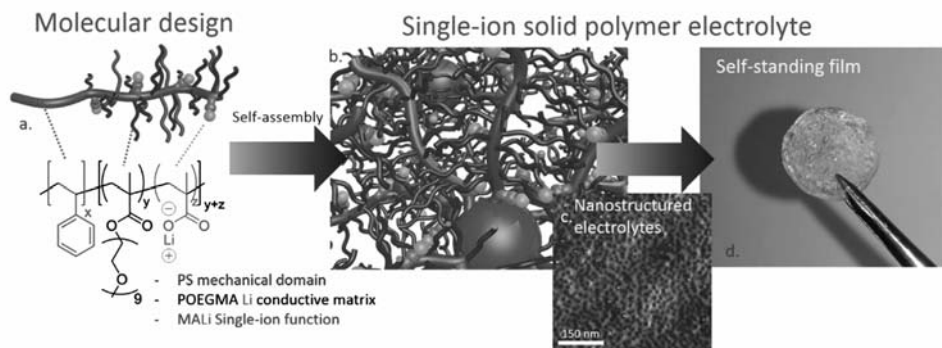


图 13 PS-*b*-P(MALi-co-POEGMA) 嵌段共聚物电解质结构、微观示意图及实物图^[44]

Fig. 13 Electrolyte design

a. design at the molecular level of the tri-functional block copolymer bearing PS, POEGMA and, PMALi functions; b. self-assembly leads to distinct functions: PS domains ensure mechanical anchor, POEGMA matrix is responsible for ionic transport at the solid state whereas PMALi enables Li doping and anion immobilization; c. atomic force microscopy phase image revealing the nano-scale structure of the electrolyte; d. robust self-standing films are obtained after solvent casting^[44]

基于以上文献的报道可以看出, 由于锂离子和羧酸根的离子作用太强, 往往需要加入路易斯酸帮助诱导羧酸盐电荷离域, 提高锂离子的离解度。因此, 基于聚羧酸根嵌段共聚物电解质的进一步研究受到了限制。

1.2.2 聚三氟甲基磺酰亚胺嵌段共聚物 与羧酸根负离子相比, 磺酸基负离子电荷离域程度更好, 有助于锂离子的解离。但烷基磺酸锂的解离能仍然较高, 溶解性差, 不是理想的锂离子源。因此研究工作者考虑在磺酸锂结构基础上引入强吸电子基的全氟烷基, 使磺酸负离子的电荷进一步离域化, 促进锂离子的解离。双三氟甲基磺酰亚胺阴离子作为一种弱配位型的结构, 其分子结构中的两个强吸电子基团使得亚胺负离子的电子高度分散离域化, 锂离子容易解离, 有利于提高离子电导率。所以, 该类结构在

阴离子的结构设计优化上起着指导的作用。

Feng 等^[45]合成一种聚乙二醇和聚对苯乙烯磺酰基-三氟甲基磺酰亚胺锂的二嵌段共聚物 Li[PSTFSI-co-MPEGA] (图 14), 同时, 将其与聚三氟甲基磺酰锂/PEO 的共混物进行比较。发现该两类聚合电解质都有很好的热稳定性和高的锂离子迁移数 (>0.9)。但是, 共聚物的离子电导率比共混体系高了 1~3 个数量级, 当共聚物中 n (乙氧基单元 (EO))/ n (锂盐 (Li^+)) = 20.5 时, 最高室温电导率为 $7.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$, 在 60°C , 达到 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 这主要是由于共聚物具有较低的玻璃化转变温度, 没有结晶性, 高度无定型的结构特点。并且和传统的 LiTFSI/PEO 电解质比较, 阳离子的移动能力是类似的, 这就说明将阴离子固定在聚合物主链上没有降低离子的移动能力, 这主要归功于 $-\text{SO}_2\text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 阴离子的强解离能力。由于这类电解质的离子电导率随着锂离子浓度的增加而增大, 所以如果继续改变共聚物的 EO/ Li^+ 的摩尔比例, 有望进一步提高电解质的离子电导率值。

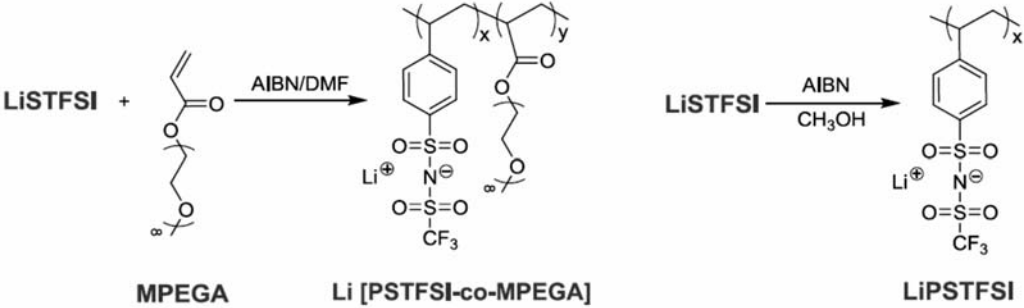


图 14 Li[PSTFSI-co-MPEGA] 共聚物合成路线^[45]

Fig. 14 Synthesis of Li[PSTFSI-co-MPEGA]^[45]

同时, Bouchet 等^[46]报道了一种基于三氟甲基磺酰亚胺锂和 PEO 的聚阴离子三嵌段共聚物 [P(STFSiLi)-PEO-P(STFSiLi)], 其结构式如图 15 所示。该嵌段共聚物利用链段中间的 PEO 实现对锂离子的迁移, 同时形成微相分离结构, 有助于提高该聚单离子电解质的力学性能。文中探讨了不同聚阴离子链段比例对电解质离子电导率的影响, 发现当 LiPSTFSI 的质量分数为 20% 时的离子电导率最大, 在 60°C , 可达 $1.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 并具有高的锂离子迁移数 (大于 0.85), 相对于前期报道的 PS-PEO-PS/LiTFSI 电解质, 机械性能及电化学稳定性均有较大幅度提高。

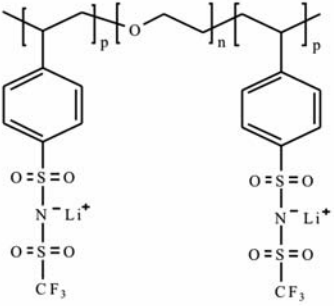


图 15 单离子三嵌段共聚物共聚物 P(STFSiLi)-b-PEO-b-P(STFSiLi) 的化学结构^[46]

Fig. 15 Chemical structure of the single-ion conductor triblock copolymer P(STFSiLi)-b-PEO-b-P(STFSiLi)^[46]

Porcarelli 等^[47]利用可逆加成断裂链转移聚合技术合成了一种新型的单离子导体嵌段共聚电解质。该聚合物由聚 1-[3-(甲基丙烯酸酯)丙基磺酰基]-1-三氟甲基磺酰亚胺锂和聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯构成 (图 16)。柔性的主链和侧链赋予该嵌段共聚物具有较低的玻璃化转变温度 (处于 -61 至 0.6°C 之间), 表现出较好的电化学性能。离子电导率值在 25 和 55°C 条件下分别为 2.3×10^{-6} 和 $1.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 电化学稳定窗口在 4.5 V 以上, 离子迁移数达到 0.83。鉴于这些优异的电化学性能, 以该嵌段共聚物为电解质, LiFePO_4 为正极, 金属锂为负组装机电池, 测试发现由该电解质构成的电池在

70 ℃下具有高的充放电效率和优异的比容量值,在 C/15 倍率下比容量可达130 mA·h/g,虽然循环过程中容量有一定的降低,但循环达 100 次以后仍保持较好的可逆充放电性能(图 17)。

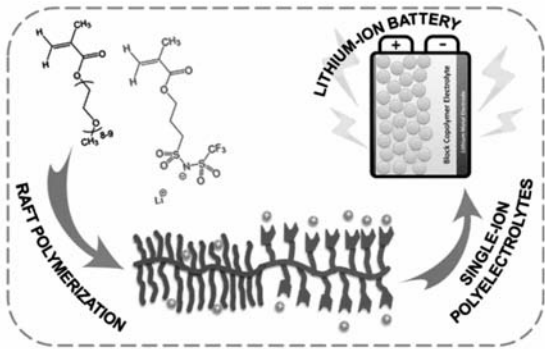


图 16 单离子二嵌段共聚物的组装及其应用示意图^[47]

Fig. 16 Chemical structure and schematic diagram of the single-ion conductor copolymer comprise poly (lithium 1-[3-(methacryloyloxy) propylsulfonfyl]-1-(trifluoromethylsulfonfyl) imide) and poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate blocks proposed as an electrolyte for lithium-metal-based batteries^[47]

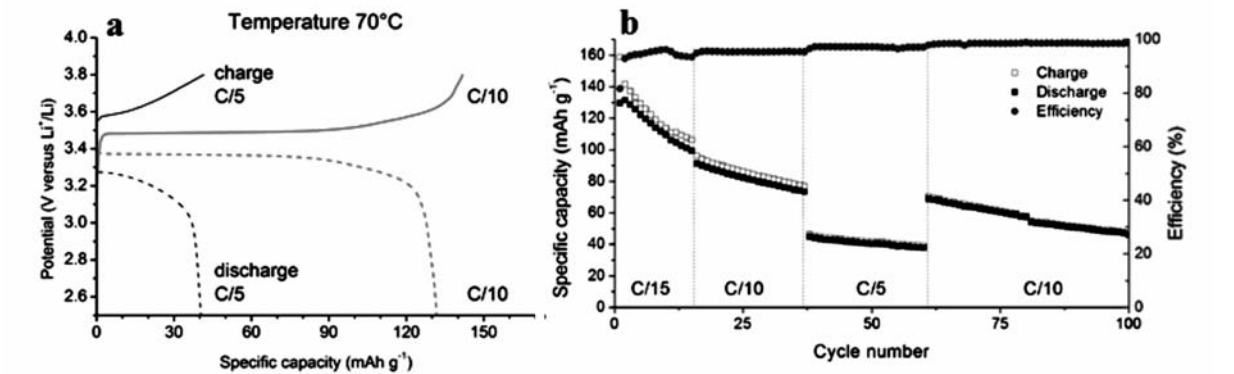


图 17 单离子二嵌段共聚物电解质的(a)循环充放电性能和(b)不同倍率下的比容量^[47]

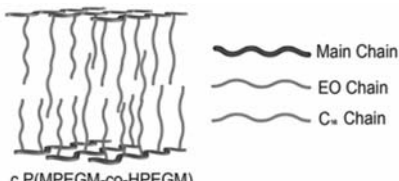
Fig. 17 (a) Constant current charge/discharge potential vs. specific capacity profile of the Li/LiBC-1/LiFePO₄ cell extracted from cycle 2 at C/10 rate and cycle 50 at C/5 rate and (b) specific capacity versus cycle number profile at different charge/discharge rates at 70 °C^[47]

以上研究均可说明单离子嵌段共聚电解质在锂电池体系中表现出优良的电化学性能,在这一领域的进一步研究是很有必要的。

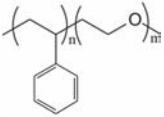
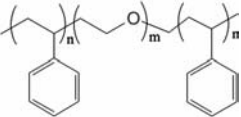
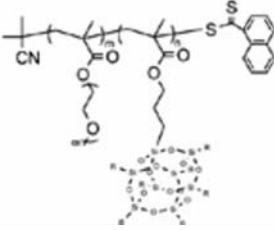
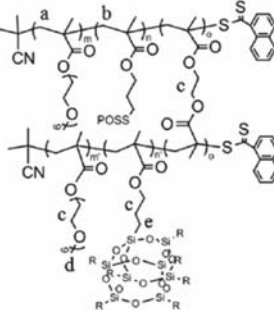
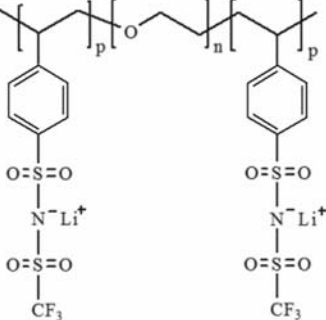
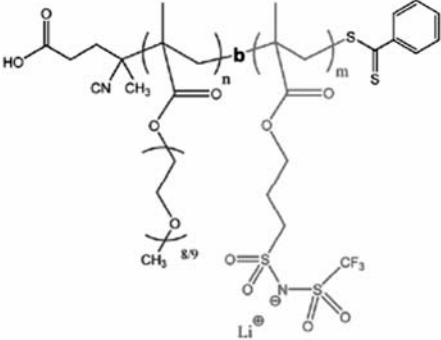
表 1 将相关嵌段共聚物电解质进行了系统归纳。从表 1 可以看出,尽管目前嵌段共聚物电解质的电导率值离实际应用还有一定的距离,但是,通过嵌段分子结构的设计及形貌调控,进一步提高嵌段共聚物电解质的电导率是有可能的。

表 1 几种常见嵌段共聚物电解质及其电导率

Table 1 Examples of block copolymer electrolytes and conductivity

Polymers	Structure or illustration	Temperature/℃	Conductivity/(S·cm ⁻¹)	Ref.
P(MPEGM-co-HPEGM)		30	1.3 × 10 ⁻⁴	[8]

continued from previous page

Polymers	Structure or illustration	Temperature/℃	Conductivity/($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Ref.
PS-PEO		60	2×10^{-4}	[14-15]
PS-PEO-PS		60	2.3×10^{-4}	[16]
PMA(POSS-PEG)		25	2.05×10^{-5}	[24-25]
PEGDMA-PMA(POSS-PEG)		60	1.6×10^{-4}	[28]
P(STFSiLi)-PEO-P(STFSiLi)		60	1.3×10^{-5}	[46]
Poly(PEGM)-b-poly(LiMTFSI)		23	2.3×10^{-6}	[47]

PS-PEO: polystyrene-polyethylene oxide; PS-PEO-PS: polystyrene-polyethylene oxide-polystyrene; PMA(POSS-PEG): poly{3-(3,5,7,9,11,13,15-heptaisobutyl-pentacyclo[9.5.1.13,9.15.15.17,13]octasiloxane-1-yl) propyl methacrylate}-poly[poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate]; PEGDMA-PMA(POSS-PEG): poly(ethylene glycol dimethacrylate)-poly{3-(3,5,7,9,11,13,15-heptaisobutyl-pentacyclo[9.5.1.13,9.15.15.17,13]octasiloxane-1-yl) propyl methacrylate}-poly[poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate]; P(STFSiLi)-PEO-P(STFSiLi): poly(styrene trifluoromethanesulfonylimide of lithium)-b-ethylene oxide-b-styrene trifluoromethanesulfonylimide of lithium); Poly(PEGM)-b-poly(LiMTFSI): poly[poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate]-block-poly(lithium 1-[3-(methacryloyloxy) propylsulfonyl]-1-(trifluoromethylsulfonyl) imide).

2 嵌段共聚物电解质形貌研究

嵌段共聚物电解质的形貌对离子电导率的影响非常复杂,还需要进一步的研究。一般电解质膜的厚度在 $10 \sim 100 \mu\text{m}$,当锂离子在电极间进行传输,离子导体的传输可以分为两种类型,内晶传输和晶间传输。内晶传输指离子在晶界内的传输,而晶间传输是指离子传输通道在晶界之间。对于内晶的离子传输,传输路径的尺寸和取向是关键因素。例如,在一个层状体系中,层状传输通道是 2D 的,平均只有 $2/3$ 区域是利于离子传输的^[48-49](见图 18)。而对于晶间离子传输,嵌段共聚物总的离子电导率会由于弯曲的传输通道和晶界传输通道尺寸的减小而降低电解质的离子电导率。例如,Jinnai 等^[50]发现圆柱状样品的弯曲度和连续性能受晶粒取向角度的强烈影响。当晶间取向角度为 90° 左右时,大多数圆柱形区域的弯曲晶界不会相互交叉(就会出现不连续的区域),而且,层状晶界中的传输通道截面面积会减少^[51-52]。这种不连续颗粒界面的现象说明共聚物纳米区域内获得长程有序结构与三维离子传输通道具有同等的重要性。

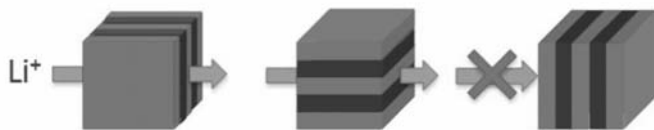


图 18 层状结构对离子传输的影响。黑色和灰色层分别代表传导和不导离子区域^[48-49]

Fig. 18 Effect of domain orientation on ion transport in a lamellae-forming system. The block and gray layers represent conducting and nonconducting domains, respectively^[48-49]

Osuji 等^[34]将液晶嵌段共聚物在磁场下进行自组装,并用原子力显微镜(AFM)测试其形貌(图 19a),发现柱型 PEO 朝着磁场方向有序排列,其平均间距大约 11 nm ,并发现该嵌段共聚物的层状结构受锂盐浓度的影响较小。不掺杂锂盐的聚合物层间距离为 9.6 nm ,当 $n(\text{乙氧基}):n(\text{锂盐}) = 16:1$ 时,层间距为 8.9 nm ,变化值不大。

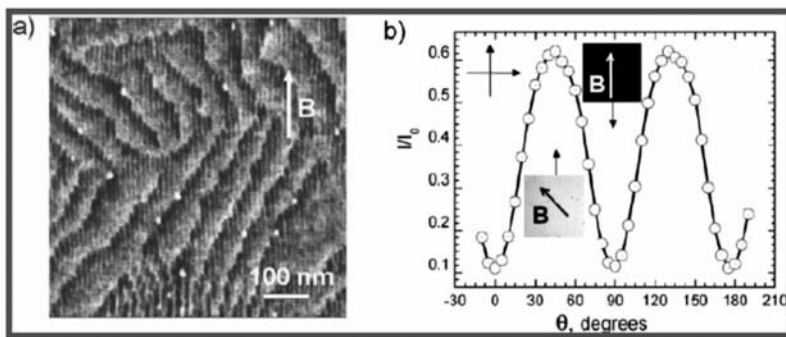


图 19 PEO-*b*-PMA/CB 在 5T 磁场下组装后截面的示意图(a)及透过 PEO-*b*-PMA/CB 交叉偏振光强度与磁场方向之间的角度(θ)的关系(b)^[34]

Fig. 19 (a)Phase contrast AFM of the cross-sectional view of neat PEO-*b*-PMA/CB material aligned in a 5 T field. The thin bright stripes correspond to PEO cylindrical domains. The field was applied vertically in the image plane as indicated. (b)The transmitted intensity of the aligned PEO-*b*-PMA/CB sample under crossed polarized light against the angle(θ) between the magnetic field direction and the polarizer shows periodic variation at every 90° indicating strong alignment of the mesogens along the field direction over large areas. Micrographs span roughly a 1.5 mm field of view. The sample rotation axis is parallel to the optical axis of the microscope^[34]

他们同时对不同取向的电解质进行了离子电导率的测试,发现离子传输层(圆柱形 PEO)垂直于电解质膜平面的电解质表现出来的电导率值比未取向电解质高出 10 倍以上,如图 20 所示。而另一种与膜平面平行排列结构(圆柱型长轴横向排列于离子传输方向)的电导率比未取向前更低。离子传输的各向异性充分证明了离子限制在 PEO 区域内进行相应的离子传输。进一步说明了嵌段共聚物电解质

微观形貌直接影响着其电化学性能。该工作避免了离子传输通道的不连续性,从而为提高嵌段共聚物电解质的电导率提供了一种有效的方法。

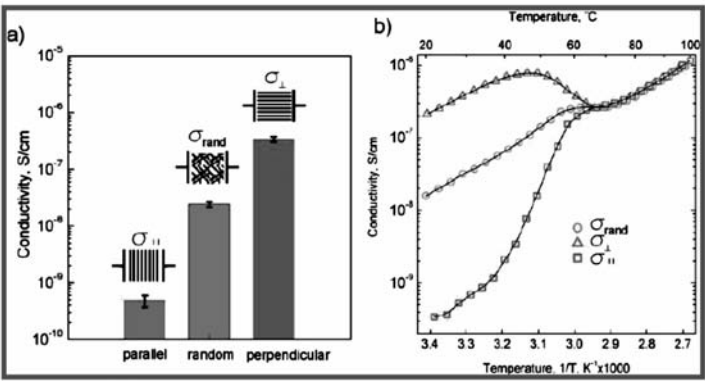


图 20 (a)取向前后及不同取向方式后聚合物电解质室温电导率图,(b)不同温度下聚合物电解质电导率图^[34]

Fig. 20 (a)The average room temperature electrical conductivity of 120:1 EO1:Li + sample aligned in 5 T magnetic field in two orthogonal directions; nonaligned material's conductivity shown for comparison. Error bars represent standard deviation of σ for at least three independent alignment experiments. (b) Temperature dependence of conductivities shown in Arrhenius convention(x -axis reversed). Lines are added as a visual guide^[34]

Inceoglu 等^[53]通过小角 X 射线衍射和交流阻抗研究了单离子导体聚氧化乙烯-聚苯乙烯对三氟甲基磺酰锂(PEO-PSLiTFSI)的形貌和电导率之间的关系。研究发现在低温条件下,聚合物形成层状结构,锂离子以离子簇的形式聚集在玻璃态的聚苯乙烯相中,当温度升高时,体系经过热力学转变进入无序相。超过这个温度以后,锂离子从离子簇中释放出来,离子电导率增加几个数量级(图 21)。这种设计理念是基于将锂离子隔离在固定非离子传输区域,当需要时在适当条件下释放出锂离子,这在控制锂离子电池充放电性能方面提供了一个新的策略。

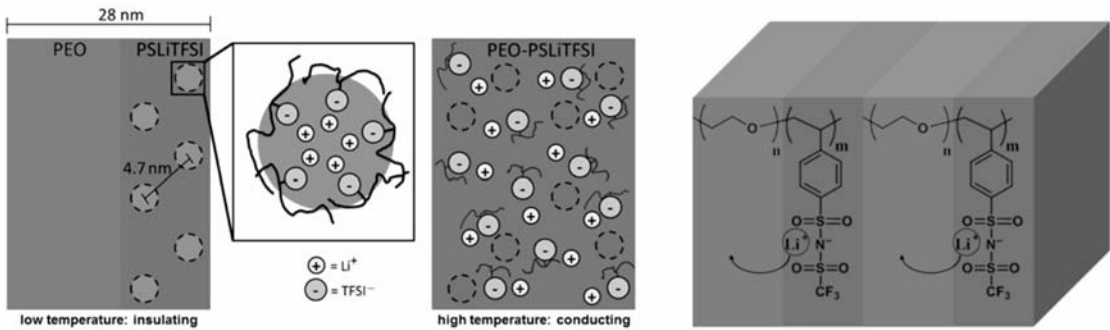


图 21 PEO-LiPSTFSI 嵌段共聚单离子导体微观示意图(左边)及锂离子迁移原理图(右边)^[53]

Fig. 21 Schematic of lithium ion migration in a single-ionconducting block copolymer electrolyte

Schematics of the single-ion conducting block copolymer electrolyte at low and high temperatures. At low temperatures, the PEO(left) and PSLiTFSI(right) blocks are microphase separated, and the ions are clustered(gray circles). At high temperatures, the PEO and PSLiTFSI blocks are mixed; the clusters(circles) are nearly dissolved; and the lithium ions are mobile^[53]

Kim 等^[54]研究了聚苯乙烯与聚(2-乙烯吡啶)的嵌段共聚物(PS-*b*-P2VP)与高氯酸锂共混后的相变行为和离子电导率,锂离子选择性地在 2-乙烯吡啶区域内传输。利用小角 X 射线散射和去极化的光散射发现,锂盐掺杂的 PS-*b*-P2VP 的转变温度类似有序到无序的转变(T_{ODT})(图 22)。由于锂离子选择性地与 P2VP 链段中的氮原子的作用,随着锂盐浓度的增加,嵌段共聚物中两个链段的相互排斥作用加大,最终导致 T_{ODT} 值增大。在高温条件下,对于具有层状形态的聚合物电解质趋于橡胶相而表现出较大的体积分数,从而使得电导率大幅度增加。

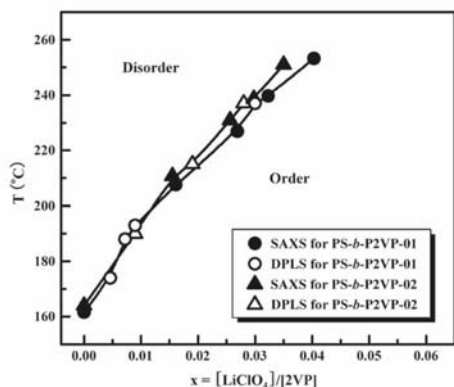


图 22 LiClO_4 掺杂的 PS-*b*-P2VP-01 和 PS-*b*-P2VP-02 的有序到无序的转变温度 (T_{ODT})^[54]

Fig. 22 Order-to-disorder transition temperatures (T_{ODT}) for LiClO_4 -doped PS-*b*-P2VP-01 and PS-*b*-P2VP-02, evaluated by SAXS and depolarized light scattering (DPLS), as a function of $x = [\text{LiClO}_4]/[2\text{VP}]$. The linear least-squares fit to T_{ODT} yields 2350 °C/molar ratio (X), and the degradation temperature (T_d) was set to be 250 °C in this study^[54]

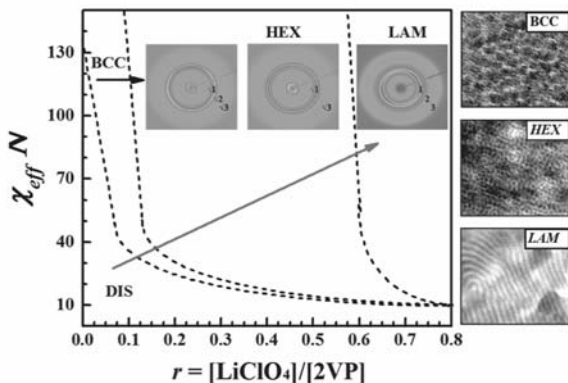


图 23 LiClO_4 掺杂 PS-*b*-P2VP 相形态和 χ_{eff} 随锂盐浓度的变化图 (左边), 不同相形态的 TEM 照片 (右边)^[55]

Fig. 23 χ_{eff} for LiClO_4 -doped PS-*b*-P2VP as a function of $r = [\text{LiClO}_4]/[2\text{VP}]$, $r = 0$ to 0.08 (left). The TEM images were obtained by quenching the sample at different temperature, indicating LAM, HEX and BCC microdomains, respectively (right)^[55]

该课题组^[55]继续利用原位小角 X 射线衍射和透射电子显微镜 (TEM), 以温度和离子浓度为函数研究 LiClO_4 掺杂 PS-*b*-P2VP 的相变。发现随着温度的变化, 该不对称且无序的电解质从球形到片状的微相结构会经过有序-无序 (ODT) 和有序-有序 (OOT) 的转变。随着 LiClO_4 浓度的增加, 两个嵌段链段的有效相互作用参数 (χ_{eff}) 急剧增大且体积发生变化, 这主要是由于锂盐选择性地和亲离子的 P2VP 链段作用, 从而导致微观相形貌由无序 (DIS)、体心立方球形 (BCC)、六角圆柱 (HEX) 到片层 (LAM) 结构的转变 (图 23)。同时证明了虽然离子电导率随锂盐浓度的增加而增大, 但其电导率值与各个状态下的微观相形貌转变没有很大的关系。

4 结论与展望

锂电池聚合物电解质具有安全、可靠和设计灵活等特点一直受着广大科研工作者的青睐。如何在牺牲聚合物电解质力学性能的基础上获得高离子电导率的材料一直是人们研究的热点。嵌段共聚物能兼具好的机械性能和高的离子电导率而成为一类比较有研究潜力的材料。迄今为止, 所报道的嵌段共聚物电解质大部分是 AB 型的二嵌段和 ABA 型的三嵌段体系, 一部分起着提高聚合物机械性能的作用, 另一部分起着传输离子的作用。也有一些 ABCBA 五嵌段, ABC 三嵌段等体系。除了考虑机械性能和离子电导以外, 再引入其它链段的目的是为了增加分子链段的运动, 提高聚合物传输离子的能力, 为离子在纳米尺寸内进行有效传输提供促进作用。但是, 为了使其能在锂电池中得到实际应用还必须解决一些关键问题。

固态聚合物电解质用于锂电池中最大的制约因素是其室温及低温条件下的离子电导率较低。虽然目前采取了一些方法, 例如, 降低聚合物的相对分子质量, 引入梳型结构、采用单离子导体等结构, 但仍然无法得到比较理想的结果。低相对分子质量结构的引入势必降低聚合物电解质的机械性能, 梳型结构为高室温电导率提供了机会, 但疏水的聚合物主链会减少离子传输区域的体积分数。单离子导体聚合物电解质需要进一步提高锂离子的解离度而达到提高室温电导率的目的。其实, 不论哪种类型的嵌段共聚物, 在保证其机械性能的基础上, 对于微观形貌的调控取向, 在纳米尺度上构筑具有固定离子传输通道的高性能固态聚合物电解质一直将会是人们研究的重点问题。嵌段共聚物电解质的微观区域有序取向, 除了 Osuji 课题组^[36]所报道的磁场方法以外, 还可以利用电场和剪切进行嵌段共聚物的取向, 获

得长程度有序和理想的微观形貌,离子选择性地在固定区域内进行传输^[56-57]。

嵌段共聚物电解质在锂电池的应用领域是一种非常有前途的材料。合理地设计新型的嵌段共聚物电解质将加速高能量密度、快速充放电和易于加工锂电池的发展,巩固其商业化的地位。

参 考 文 献

- [1] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Complexes of Alkaline Metal Ions with Poly(ethylene oxide)[J]. *Polymer*, 1973, **14**(4):589-594.
- [2] Armand M, Chabagno J M, Duclot M T. [C]//Proceedings of the Second International Meeting on Solid Electrolytes. St. Andrew, Scotland, 1978.
- [3] Giles J R M, Gray F M, MacCallum J R, *et al.* Synthesis and Characterization of ABA Block Copolymer-Based Polymer Electrolytes[J]. *Polymer*, 1987, **28**(11):1977-1981.
- [4] Gray F M, MacCallum J R, Vincent C A, *et al.* Novel Polymer Electrolytes Based on ABA Block Copolymers[J]. *Macromolecules*, 1988, **21**(2):392-397.
- [5] Khan I M, Fish D, Delaviz Y, *et al.* ABA Triblock Comb Copolymers with Oligo(oxyethylene) Side Chains as Matrix for Ion Transport[J]. *Macromol Chem*, 1989, **190**(5):1069-1078.
- [6] Gray F M. Solid Polymer Electrolytes[M]. New York *etc.*: VCH, 1991.
- [7] Berthier C, Gorecki W, Minier M, *et al.* Microscopic Investigation of Ionic Conductivity in Alkali Metal Salts-Poly(ethylene oxide) Adducts[J]. *Solid State Ionics*, 1983, **11**(1):91-95.
- [8] Zuo X, Liu X M, Cai F, *et al.* A Novel All-Solid Electrolyte Based on a Copolymer of Poly-(methoxy/hexadecyl-Poly(ethylene glycol) methacrylate) for Lithium-Ion Cell[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(41):22265-22271.
- [9] Koh J H, Lee K J, Seo J A. Amphiphilic Polymer Electrolytes Consisting of PVC-g-POEM Comb-Like Copolymer and LiCF₃SO₃[J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2009, **47**(151):1443-1451.
- [10] Yoshimoto N, Shimamura O, Nishimura T, *et al.* A Novel Polymeric Electrolyte Based on a Copolymer Containing Self-Assembled Stearyl Moieties for Lithium-Ion Batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2009, **11**(2):481-483.
- [11] Abetz V, Goldacker T. Formation of Superlattices *via* Blending of Block Copolymers[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2000, **21**(1):16-34.
- [12] Matsen M W, Thompson R B. Equilibrium Behavior of Symmetric ABA Triblock Copolymer Melts[J]. *J Chem Phys*, 1999, **111**(15):7139-7146.
- [13] Gomez E D, Panday A, Feng E H, *et al.* Effect of Ion Distribution on Conductivity of Block Copolymer Electrolytes[J]. *Nano Lett*, 2009, **9**(3):1212-1216.
- [14] Panday A, Mullin S, Gomez E D, *et al.* Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Conductivity of Block Copolymer Electrolytes[J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(13):4632-4637.
- [15] Yuan R, Teran A A, Gurevitch I, *et al.* Ionic Conductivity of Low Molecular Weight Block Copolymer Electrolytes[J]. *Macromolecules*, 2013, **46**(3):914-921.
- [16] Bouchet R, Phan T N T, Beaudoin E, *et al.* Charge Transport in Nanostructured PS-PEO-PS Triblock Copolymer Electrolytes[J]. *Macromolecules*, 2014, **47**(8):2659-2665.
- [17] Trapa P E, Won Y Y, Mui S C, *et al.* Rubbery Graft Copolymer Electrolytes for Solid-State, Thin-Film Lithium Batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, **152**(1):A1-A5.
- [18] Hu Q, Osswald S, Daniel R, *et al.* Graft Copolymer-Based Lithium-Ion Battery for High-Temperature Operation[J]. *J Power Sources*, 2011, **196**(13):5604-5610.
- [19] Niitani T, Shimada M, Kawamura K, *et al.* Characteristics of New-Type Solid Polymer Electrolyte Controlling Nano-Structure[J]. *J Power Sources*, 2005, **146**(1):386-390.
- [20] Niitani T, Shimada M, Kawamura K, *et al.* Synthesis of Li⁺ Ion Conductive PEO-PSt Block Copolymer Electrolyte with Microphase Separation Structure[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, **8**(8):A385-A388.
- [21] Devaux D, Gl D, Phan T N T, *et al.* Optimization of Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries[J]. *Chem Mater*, 2015, **27**(13):4682-4692.
- [22] Wang F K, Lu X, He C. Some Recent Developments of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Based Polymeric Materials[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(9):2775-2782.
- [23] Tan B H, Hussain H, Leong Y W, *et al.* Tuning Self-Assembly of Hybrid PLA-P(MA-POSS) Block Copolymers in Solution *via* Stereocomplexation[J]. *Polym Chem*, 2013, **4**(4):1250-1259.
- [24] Kim D G, Sohn H S, Kim S K, *et al.* Star-Shaped Polymers Having Side Chain POSS Groups for Solid Polymer Electrolytes; Synthesis, Thermal Behavior, Dimensional Stability, and Ionic Conductivity[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012,

50(17):3618-3627.

- [25] Kim S K, Kim D G, *et al.* Organic/Inorganic Hybrid Block Copolymer Electrolytes with Nanoscale Ion-Conducting Channels for Lithium Ion Batteries[J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(23):9347-9356.
- [26] Wilms D, Schomer M, Wurm F, *et al.* Hyperbranched PEG by Random Copolymerization of Ethylene Oxide and Glycidol [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2010, **31**(20):1811-1815.
- [27] Marzantowicz M, Dygas J R, Krok F, *et al.* Star-Branched Poly(ethylene oxide) LiN(CF₃SO₂)₂: A Promising Polymer Electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2009, **194**(1):51-57.
- [28] Shim J, Kim D G, Lee J H, *et al.* Synthesis and Properties of Organic/Inorganic Hybrid Branched-Graft Copolymers and Their Application to Solid-State Electrolytes for High-Temperature Lithium-Ion Batteries[J]. *Polym Chem*, 2014, **5**(10):3432-3442.
- [29] Shim J, Kim D G, Kim H J, *et al.* Polymer Composite Electrolytes Having Core Shell Silica Fillers with Anion-Trapping Boron Moiety in the Shell Layer for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, **7**(14):7690-7701.
- [30] Kato T. Self-Assembly of Phase-Segregated Liquid Crystal Structures[J]. *Science*, 2002, **295**(5564):2414-2418.
- [31] Shimura H, Yoshio M, Hoshino K, *et al.* Noncovalent Approach to One-Dimensional Ion Conductors: Enhancement of Ionic Conductivities in Nanostructured Columnar Liquid Crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(5):1759-1765.
- [32] Stoeva Z, Lu Z, Ingram M D, *et al.* A New Polymer Electrolyte Based on a Discotic Liquid Crystal Triblock Copolymer[J]. *Electrochim Acta*, 2013, **93**:279-286.
- [33] Gopinadhan M, Majewski P W, Osuji C O. Facile Alignment of Amorphous Poly(ethylene oxide) Microdomains in a Liquid Crystalline Block Copolymer Using Magnetic Fields: Toward Ordered Electrolyte Membranes[J]. *Macromolecules*, 2010, **43**(7):3286-3293.
- [34] Majewski P W, Gopinadhan M, Jang W S, *et al.* Anisotropic Ionic Conductivity in Block Copolymer Membranes by Magnetic Field Alignment[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(49):17516-17522.
- [35] Zhou Y, Ahn S, Lakhman R K, *et al.* Tailoring Crystallization Behavior of PEO-Based Liquid Crystalline Block Copolymers Through Variation in Liquid Crystalline Content[J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(10):3924-3934.
- [36] Choi S, Cho B K. Liquid Crystalline and Ion-Conducting Properties of Mesogenic Dendron-Coil-Dendron Copolymers: Characterization of LC Phases Using Normalized Conductivity[J]. *Soft Matter*, 2013, **9**(6):4241-4248.
- [37] Tong Y, Chen L, He X, *et al.* Sequential Effect and Enhanced Conductivity of Star-Shaped Diblock Liquid-Crystalline Copolymers for Solid Electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2014, **247**:786-793.
- [38] Tong Y, Chen L, He X, *et al.* Free Mesogen Assisted Assembly of the Star-Shaped Liquid-Crystalline Copolymer/Polyethylene Oxide Solid Electrolytes for Lithium Ion Batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2014, **118**:33-40.
- [39] Tong Y, Chen L, He X, *et al.* Mesogen-Controlled Ion Channel of Star-Shaped Hard-Soft Block Copolymers for Solid-State Lithium-Ion Battery[J]. *Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2013, **51**(20):4341-4350.
- [40] Stoeva Z, Lu Z, Ingram M D, *et al.* A New Polymer Electrolyte Based on a Discotic Liquid Crystal Triblock Copolymer[J]. *Electrochim Acta*, 2013, **93**:279-286.
- [41] Sun J, Liao X, Minor A M, *et al.* Morphology-Conductivity Relationship in Crystalline and Amorphous Sequence-Defined Peptoid Block Copolymer Electrolytes[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(42):14990-14997.
- [42] Ryu S W, Trapa P E, Olugebefola S C, *et al.* Effect of Counter Ion Placement on Conductivity in Single-Ion Conducting Block Copolymer Electrolytes[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, **152**(1):A158-A163.
- [43] Ryu S W, Mayes A M. Synthesis and Properties of Heptadecane-Functionalized Poly(propylene oxide) Based Single-Ion Polymer Electrolytes[J]. *Polymer*, 2008, **49**(9):2268-2273.
- [44] Rolland J, Poggi E, Vlad A, *et al.* Single-Ion Diblock Copolymers for Solid-State Polymer Electrolytes[J]. *Polymer*, 2015, **68**:344-352.
- [45] Feng S, Shi D, Liu F, *et al.* Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on Poly[(4-styrenesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide] Anions[J]. *Electrochim Acta*, 2013, **93**:254-263.
- [46] Bouchet R, Maria S, Meziane R, *et al.* Single-Ion BAB Triblock Copolymers as Solid Electrolytes for Lithium Metal Batteries[J]. *Nat Mater*, 2013, **12**(5):452-457.
- [47] Porcarelli L, Shaplov A S, Salsamendi M, *et al.* Single-Ion Block Copoly(ionic liquid)s as Electrolytes for All-Solid State Lithium Batteries[J]. *ACS Appl Mater Int*, 2016, **8**(16):10350-10359.
- [48] Singh M, Odusanya O, Wilmes G M, *et al.* Effect of Molecular Weight on the Mechanical and Electrical Properties of Block Copolymer Electrolytes[J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(13):4578-4585.
- [49] Sax J, Ottino J M. Modeling of Transport of Small Molecules in Polymer Blends: Application of Effective Medium Theory[J]. *Polym Eng Sci*, 1983, **23**(3):165-176.

- [50] Jinnai H, Yasuda K, Nishi T. Three-Dimensional Observations of Grain Boundary Morphologies in a Cylinder-Forming Block Copolymer[J]. *Macromol Symp. WILEY-VCH*, 2006, **245**(1):170-174.
- [51] Nishikawa Y, Kawada H, Hasegawa H, *et al.* Grain Boundary Morphology of Lamellar Microdomains[J]. *Acta Polymer*, 1993, **44**(4):192-200.
- [52] Jinnai H, Sawa K, Nishi T. Direct Observation of Twisted Grain Boundary in a Block Copolymer Lamellar Nanostructure[J]. *Macromolecules*, 2006, **39**(17):5815-5819.
- [53] Inceoglu S, Rojas A A, Devaux D, *et al.* Morphology Conductivity Relationship of Single-Ion-Conducting Block Copolymer Electrolytes for Lithium Batteries[J]. *ACS Macro Lett*, 2014, **3**(6):510-514
- [54] Kim B, Ahn H, Kim J H, *et al.* Transition Behavior and Ionic Conductivity of Lithium Perchlorate-Doped Polystyrene-*b*-Poly(2-vinylpyridine)[J]. *Polymer*, 2009, **50**(15):3822-3827.
- [55] Naidu S, Ahn H, Gong J, *et al.* Phase Behavior and Ionic Conductivity of Lithium Perchlorate-Doped Polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) Copolymer[J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(15):6085-6093.
- [56] Xu T, Zvelindovsky A V, Sevink G J A, *et al.* Electric Field Alignment of Asymmetric Diblock Copolymer Thin Films[J]. *Macromolecules*, 2005, **38**:10788-10798.
- [57] Vukovic I, Friedrich H, Merino D H, *et al.* Shear-Induced Orientation of Gyroid PS-*b*-P4VP(PDP) Supramolecules[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2013, **34**:1208-1212.

Block Copolymer Electrolytes for Lithium Batteries

XU Yuzhong^a, TONG Yongfen^{a*}, TAN Licheng^b, CHEN Yiwang^{b*}

(^a*School of Environmental and Chemical Engineering,*

Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

^b*College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)*

Abstract Ion-conducting block copolymers (BCPs) as conducting materials have attracted significant interests in solid state lithium batteries. BCP self-assembly offers promise for designing ordered materials with nanoscale domains. Such nanostructures provide a facile method for introducing sufficient mechanical stability into polymer electrolyte membranes, while maintaining the ionic conductivity at levels similar to corresponding solvent-free homopolymer electrolytes. This ability to simultaneously control conductivity and mechanical integrity provides opportunities for the fabrication of sturdy, yet easily processable, solid-state lithium batteries. This review presents a brief overview of recent progress in ion-conducting block copolymers base on polyoxyethylene and single ion conductors. We also summarize some experimental studies of BCP electrolytes with respect to the effects of morphology on ionic conductivity. Finally, we present some remaining challenges for BCP electrolytes and highlight several important areas for future research.

Keywords block copolymers electrolyte; lithium battery; ionic conductivity; morphology

Received 2016-11-02; Revised 2016-12-22; Accepted 2016-12-27

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21404054), Aeronautical Science Foundation of China (No. 2015ZF56020), Science and Technology Project of Education and Department of Jiangxi Province (No. DB201602034), Special Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (No. 20133601110004), Special Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (No. 20133601120006)

Corresponding author: TONG Yongfen, lecturer; Tel: 0791-83953377; Fax: 0791-83953373; E-mail: tongyongfen@nchu.edu.cn; Research interests: polymer electrolyte for lithium battery

Co-corresponding author: CHEN Yiwang, professor; Tel: 0791-83969562; Fax: 0791-83969561; E-mail: ywchen@ncu.edu.cn; Research interests: organic solar cell, electrochemical energy materials