

锂离子电池单离子导体聚合物电解质研究进展

沈 秀¹, 张 鹏², 李 航², 李睿洋¹, 王 欣¹, 华海明¹, 黄伯阳¹, 杨 锦¹, 赵金保^{1,2}

(1. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室 能源化学协同创新中心 新能源汽车动力电池技术国家地方联合工程实验室 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 能源学院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 锂离子电池在 3C 电子产品和动力汽车电池行业广泛应用, 在航天电源领域也展现出一定的前景。单离子导体是基本仅由参与电化学反应的锂离子迁移的电解质体系, 解决传统锂离子电池液态电解质存在的副反应和阴离子的浓差极化等问题, 改善电池的库伦效率和循环寿命。研究者们发展了多种类型的单离子导体电解质。本文总结了近 5 年来不同阴离子类型的单离子导体聚合物电解质合成策略以及分子动力学模拟计算的最新进展。

关键词: 单离子导体; 锂离子电池; 聚合物电解质; 离子电导率; 锂离子迁移数

中图分类号: TN 911.73; TP 391.9 **文献标志码:** A **DOI:** 10.19328/j.cnki.1006-1630.2020.02.002

Research Progress on Single Ion Conductor Polymer Electrolyte for Lithium-ion Batteries

SHEN Xiu¹, ZHANG Peng², LI Hang², LI Ruiyang¹, WANG Xin¹, HUA Haiming¹,
HUANG Boyang¹, YANG Jin¹, ZHAO Jinbao^{1,2}

(1. State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, State-Province Joint Engineering Laboratory of Power Source Technology for New Energy Vehicle, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;
2. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Lithium-ion batteries have been widely used in 3C electronic products and power car batteries, and have shown certain prospects in the field of aerospace power supply. Single ion conductor is an electrolyte system basically transported by the lithium ions participating in electrochemical reactions. It solves the problems such as side reactions and concentration polarization of anions existing in the liquid electrolytes of traditional lithium-ion batteries, and thus improves the coulombic efficiency and cycle life of the batteries. Researchers have developed several types of single ion conductor electrolytes. In this paper, the latest advances in the synthesis strategies and molecular dynamics simulation of polymer electrolytes for single ion conductors with different anion types in the past five years are summarized.

Key words: single ion conductor; lithium-ion battery; polymer electrolyte; ionic conductivity; lithium-ion transference number

0 引言

锂离子电池在 3C 电子产品上广泛应用, 并在新能源汽车上异军突起。伴随着锂离子电池在神舟七号和天舟一号上的搭载, 中国空间电源迈向了锂

电时代。传统的锂离子电池电解质由锂盐和液态的溶剂组成, 即锂盐如六氟磷酸锂(LiPF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)、双三氟甲基磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiTFSI)等溶解在溶剂中^[1], 形成阴阳离子共同导

收稿日期: 2020-01-14; 修回日期: 2020-03-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21503180, 21875195); 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0102000); 中央高校基础科研经费资助项目(20720190040)

作者简介: 沈 秀(1992—), 女, 博士, 主要研究方向为锂离子电池隔膜、电解质。

通信作者: 赵金保(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为锂离子电池、超级电容器等电化学储能系统。

电的双离子导体。除了有机溶剂存在泄露和燃烧的风险,还存在锂离子的迁移数较小(0.2~0.4)的问题。单离子导体相比双离子导体的优点^[2]:1) 具有高的离子选择性(锂离子的迁移数接近1);2) 减少阴离子在电极上的极化以及副反应的发生,提高电池的循环寿命。因此,研究单离子导体对开发高安全、高性能锂离子电池具有重要意义。

单离子导体聚合物电解质(SICPE)可通过将阴离子固定在聚合物主链上、无机物骨架或阴离子捕获剂上^[3]来制备。然而,SICPE中由于锂离子不易解离,其室温离子电导率(σ)普遍较低($10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。通过降低玻璃化温度(T_g)可以在一定程度上提高电导率,但是通常与机械性能难以兼容,难以满足实际应用的需求。为了提高锂离子的电导率和迁移数,研究人员提出了各种策略来设计单离子导体。本文主要综述了近5年来SICPE在合成、理论模拟等方面的研究进展。

1 单离子导体电解质分类

单离子导体可通过锂源单体共聚、聚合物锂化改性、无机物接枝改性等方法合成^[3-4]。单离子导体阴离子的选择和设计是核心,阴离子结构决定着锂离子的解离和扩散,阴离子上的吸电子基团产生电荷分布效应,高度离域的负电荷可以促进锂离子的

解离。按照阴离子类型,离子导体主要分为羧酸型、磺酸型、磺酰型和硼酸型。

1.1 不同阴离子类型的有机聚合物单离子导体电解质

1.1.1 羧酸型聚合物

羧酸根离子型单离子导体聚合物电解质,最早是在1984年报道的^[5]。因其解离能高,锂离子难以解离,所以电导率一般比较低($10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[6-7],所以近几年报道较少。

1.1.2 磺酸型聚合物

磺酸型聚合物合成较为简单,原料成本较低,且磺酸根阴离子的负电荷离域相对较高,很早就引起了研究人员的注意。早在1991年,张胜水等^[8]报道了一种甲基丙烯酸磺基烷基酯的锂盐单体,研究了该单体均聚物锂盐与不同比例PEO共混聚合物电解质单离子导体,在PEO链段中引入AN链段降低结晶性后,其室温离子电导率可以达到 $1.1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,锂离子迁移数(t_{Li^+})达到了0.98。

为提高聚磺酸锂的解离能力,在普通聚酯基磺酸盐以外(见图1(a))^[9],人们通过在磺酸根阴离子上引入一些吸电子基团来促进磺酸盐上锂离子的解离。已报道的改性磺酸根阴离子有引入苯环的苯磺酸盐(见图1(b))^[10]、引入氟元素的三氟丁烷磺酸盐(见图1(c))^[11]、全氟磺酸盐(见图1(d))^[12]等。

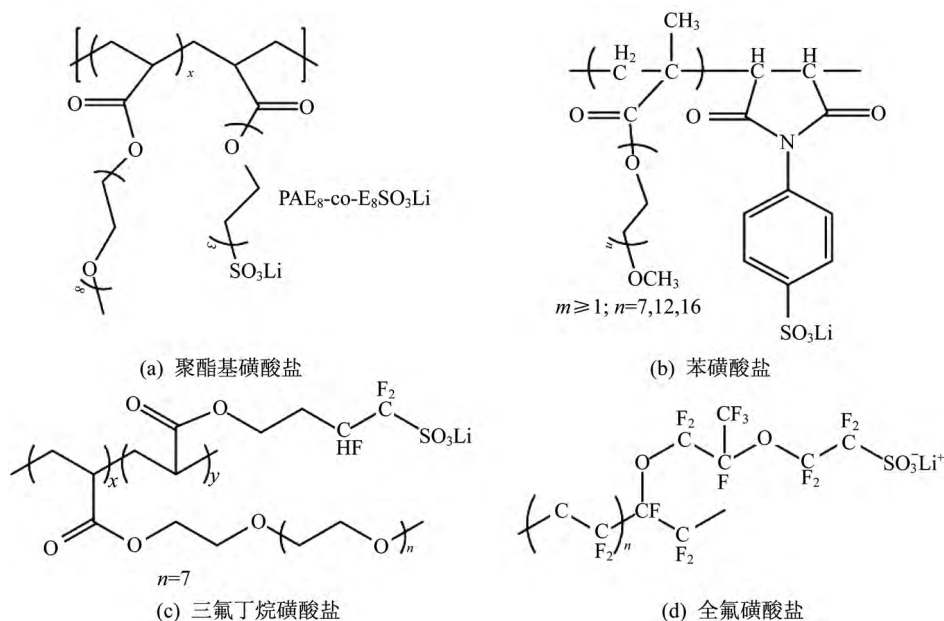


图1 不同类型磺酸型聚合物锂盐分子结构

Fig.1 Schematic diagram of the molecular structures of different types of sulfonic acid polymer lithium salts

除了对锂盐单体的改性,研究者们还结合了引入侧链、改变主链、改变聚合物锂盐和聚合物主链的比例、质子交换膜锂化^[13]、增塑制备凝胶聚合物电解质等手段^[14-16],提高磺酸型聚合物电解质的性能。

近年来,磺酸型聚合物电解质的研究又有了新的进展。Colby 等^[17]以苯二异氰酸酯(PDI)和磺酸离子为中心的 PEG 链段等原料合成了聚氨酯单离子导体,研究了软段聚醚链段和含苯环的硬段比例对单离子导体综合性能的影响。本课题组^[18]将甲基丙烯酸六氟丁酯(HFMA)和丙烯磺酸盐单体共

聚制备的磺酸型 SICPE, 30 °C 离子电导率为 $1.68 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Lee 等^[19]在共价有机骨架(COF)上引入磺酸锂,制备了一种全新类型的全固态单离子导体($\sigma = 2.7 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), COF 材料提供定向离子传输通道。

在膜结构上,本课题组^[20]制备了一种具有半互穿网络(semi-IPN)结构的复合单离子导体((SI)²PE)。该锂离子传导膜由交联的聚-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(CL-PAMPSLi)和高分子量 PEO 复合而成,如图 2 所示,互穿网络结构提高了两种组分相容性和膜的机械性能,同时降低了 PEO 的结晶度。

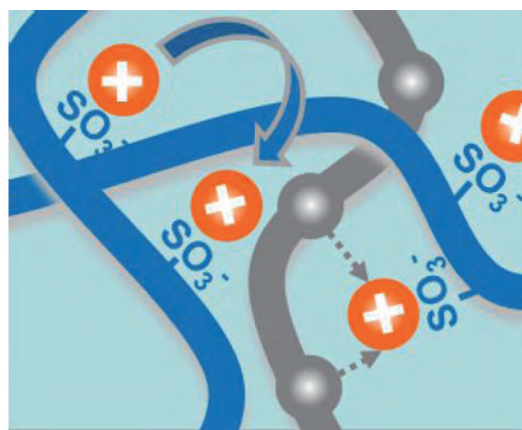
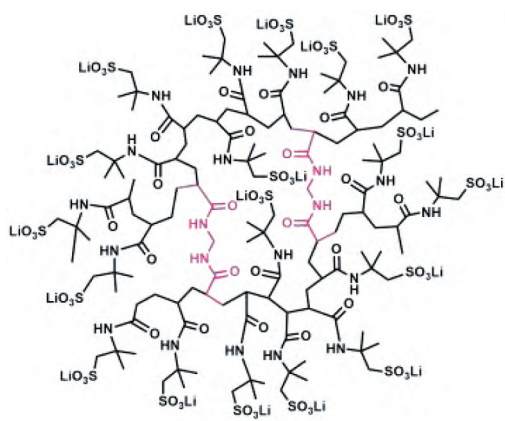


图 2 (SI)²PE 单离子导体结构

Fig.2 Structural diagram of the (SI)²PE single ion conductor

在制备技术上,本课题组研究了辐射接枝法制备单离子导体,即利用高能 γ 射线照射聚合物基体产生自由基,进而引发接枝聚合反应。根据辐照和接枝过程是否同时进行,辐照接枝可分为先辐照基体后接枝的预辐照接枝,和辐照与接枝同步进行的共辐照接枝。本课题组^[21]利用预辐照接枝,先以 Co^{60} γ 射线辐照聚偏氟乙烯(PVDF)粉末,再接枝 HFMA 单体与可锂化磺酸单体 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)制备凝胶单离子导体聚合物电解质 g-PVDF-Li(如图 3(a)所示),其 30 °C 下离子电导率达到 $2.08 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,锂离子迁移数达到 0.93。本课题组^[22]还以共辐照接枝方法,将聚四氟乙烯-聚偏氟乙烯(PVDF-HFP)粉末分散在 AMPS 溶液接受 Co^{60} γ 射线的共辐照接枝,所得接枝共聚物 AMPSLi-g-PVDF-HFP(如图 3(b)所示)制成无纺布凝胶单离子导体聚合物电解质,30 °C 下离子电导率为 $3.4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,锂离子迁移数为 0.97。

1.1.3 磺酰型聚合物

由于上述所提到的羧酸阴离子($-\text{CO}_2^-$)与磺酸阴离子($-\text{SO}_3^-$)与 Li^+ 的作用力较强,因此,电导率仍达不到较高的水平。所以人们开始将目光投向具有负电荷高度离域结构的磺酰亚胺阴离子($-\text{SO}_2\text{N}^-(\text{SO}_2)-$)及衍生的阴离子,如三氟甲基磺酰亚胺阴离子($-\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, TFSI⁻)。相较于磺酸阴离子,磺酰亚胺阴离子的负电荷离域程度更高,有一个更大的共轭结构(4 个氧、1 个氮),这样的聚阴离子锂盐具有较低的解离能。该类电解质较为常见,合成方法:将含有磺酰亚胺阴离子的锂盐单体与聚合物单体(如氧化乙烯、甲基丙烯酸酯类)共聚(多为嵌段),或通过侧链修饰将阴离子基团引入柔性主链等,见表 1。

2013 年,Armand 等^[24]合成了一种三嵌段聚合物 P(STFSILi)-b-PEO-b-P(STFSILi)(如图 4(a)所示),利用中间的 PEO 嵌段的传导锂离子的功能

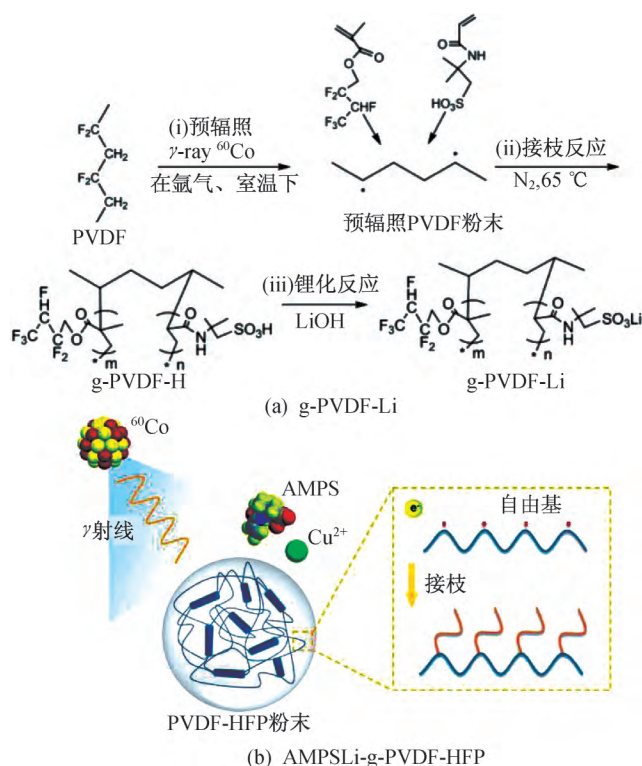


图 3 辐照接枝制备单离子导体电解质

Fig.3 Preparation of single ion conductor electrolyte by irradiation grafting

表 1 不同阴离子结构的磺酰型单离子导体性质及其性能

Tab.1 Properties and performance of sulfonyl-type single ion conductors with different anion structures

单离子导体电解质名称	阴离子结构	聚合物特征	$T_g^a/^\circ\text{C}$	$\sigma^b/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	t_{Li}^{+c}	文献
PSTFSI/PEO	$-\text{SO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{CF}_3$	烯烃型共聚物	152	9.6×10^{-6} (70 $^\circ\text{C}$)	—	[23]
P(STFSILi)-b-PEO-b-P(STFSILi)	$-\text{SO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{CF}_3$	三嵌段	-25.1	1.3×10^{-5} (60 $^\circ\text{C}$)	0.85	[24]
LiPSsTFSI/PEO	$-\text{PhSO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{CF}_3$	烯烃型共聚物	-15.1	1.35×10^{-4} (90 $^\circ\text{C}$)	0.91	[25]
P(PEGM)-b-P(LiMTFSI)	$-\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{CF}_3$	二嵌段	-61~0.6	2.3×10^{-6} (25 $^\circ\text{C}$)	0.83	[26]
P(LiMTFSI)-b-PEO-b-P(LiMTFSI)	$-\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{CF}_3$	三嵌段	-55~7	$\sim 10^{-4}$ (70 $^\circ\text{C}$)	0.91	[27]
P(SSPSILi-alt-MA)/PEO	$-\text{PhSO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{Ph}$	马来酸酐型二嵌段	-11.6	3.08×10^{-4} (25 $^\circ\text{C}$)	0.97	[28]
PEO ₈ -LiPCSI	$-\text{PhSO}_2\text{N}^{(-)}\text{CN}$	烯烃型共聚物	-4.5	7.33×10^{-5} (60 $^\circ\text{C}$)	0.84	[29]
PVDF-HFP/SG	$-\text{ArSO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{Ph}$	聚硅氧烷型嵌段	-17	7.2×10^{-4} (25 $^\circ\text{C}$)	0.89	[30]
PVDF-HFP/LiPSIPA	$-\text{ArSO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{Ph}$	聚酰胺型二嵌段	—	3.7×10^{-4} (25 $^\circ\text{C}$)	0.82	[31]
PVDF-HFP/LiPAFE	$-\text{ArSO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{Ar}-$	聚芳醚型线性二嵌段	—	5.2×10^{-4} (25 $^\circ\text{C}$)	0.90	[32]
XSIPU-PC	$-\text{SO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{CF}_3$	聚氨酯型四嵌段	10	6.5×10^{-5} (25 $^\circ\text{C}$)	0.93	[33]
SLIC-PEM	$-\text{ArSO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{CF}_3$	半交联多嵌段	-36.4	1.6×10^{-4} (25 $^\circ\text{C}$)	0.80	[34]
SIGPE	$-\text{ArSO}_2\text{N}^{(-)}\text{SO}_2\text{CF}_3$	交联互穿	72.5	8.4×10^{-4} (25 $^\circ\text{C}$)	~ 0.93	[35]

注:a—玻璃化温度;b—离子电导率;c—离子迁移数

形成连续的 Li^+ 传导的通路,具有良好的电导率和机械性能,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下电导率达到 $1.3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这为以后嵌段单离子导体的结构设计起到了指导作用。周志彬等^[30]通过增加负电荷分布来进一步提高此类基于阴离子 SICPE 的离子电导率,将聚[(4-苯乙烯磺酰基)(三氟甲烷磺酰基)亚胺锂](LiPSTF-SI)与 PEO 共混,其锂离子电导率高达 $1.35 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$)。由于离子迁移主要是在无定形区进行的,所以较低玻璃化温度和较多的无定形区是单离子导体聚合物电解质设计的关键。程寒松等^[30]

使用 Speier's 催化剂,通过柔性聚硅氧烷的 Si-H 和聚阴离子的 C=C 双键的氢硅化加成反应,制备了 4-苯乙烯磺酰基(苯磺酰)亚胺(SPSIK)接枝聚甲基氢硅氧烷(PMHS)的单离子导体(SPSIK-g-PMHS)(如图 4(b)所示),并与 PVDF 混合增塑形成具有自支撑能力的单离子导体电解质。近年许多报道的磺酰型单离子导体结构如图 4(c)~(e)所示。磺酰型阴离子通常具有较优异的离子电导率,但往往会同时引入苯环,使得整体链段的柔性较差,限制了其室温离子电导率的提升与应用。

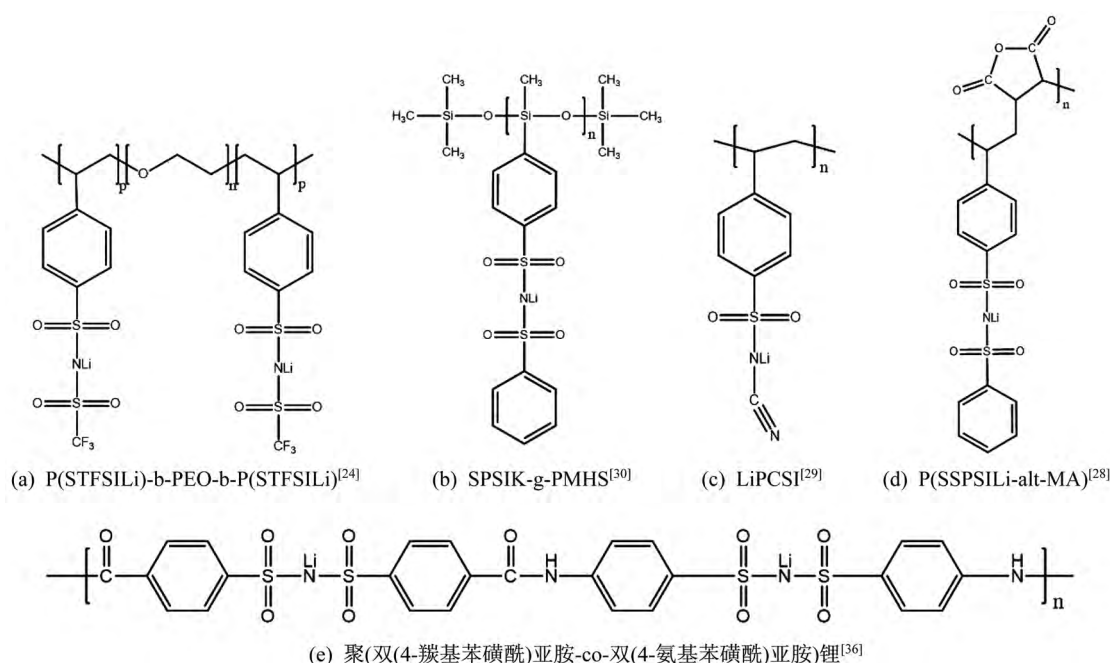


图 4 嵌段聚合磺酰基单离子导体分子结构

Fig.4 Schematic diagram of the molecular structures of block polysulfonyleimide single ion conductors

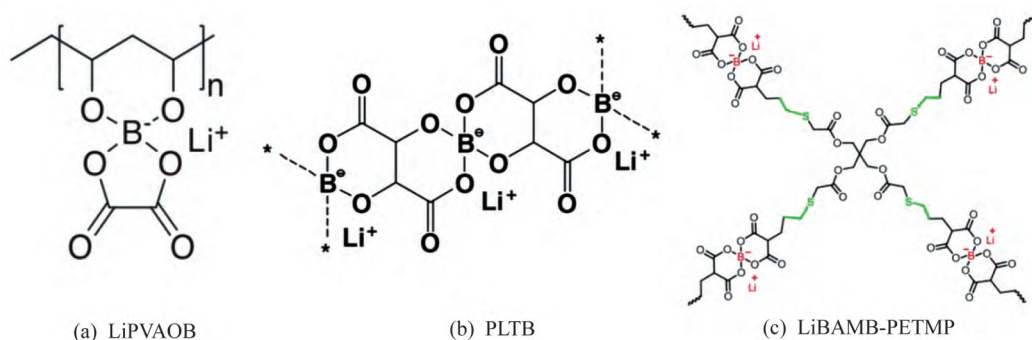
1.1.4 硼酸型聚合物

有机硼酸锂以硼原子为中心,与含氧的配体相结合,形成的共轭体系能有效分散负电荷,减小了阴、阳离子的相互作用,具备较高的溶解度和离子电导率,且其热稳定性好和电化学窗口宽,是一类有潜力的有机锂盐^[37-38]。因此,有许多研究者将硼酸酯官能团固定在聚合物骨架上,制备出多种硼酸锂单离子导体^[39-40]。

吴宇平课题组合成两种侧链型聚合物硼酸锂盐——聚乙烯醇草酸硼酸锂(LiPVAOB)^[37]和聚丙烯酸草酸硼酸锂(LiPAAOB)^[39],主要是通过聚合物柔链段上的羟基与硼酸分子缩水再与草酸、锂盐酯化反应,这样具备了聚合物的柔性和环状有机

物的热稳定性。

在增塑剂作用下,LiPVAOB(如图 5(a)所示)的室温离子电导率达到 $6.11 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。崔磊等^[42]研发出一种聚酒石酸硼酸锂盐 PLTB(如图 5(b)所示)($t_{\text{Li}^+} = 0.97$),该锂盐对水稳定性好,具备较高热稳定性,分解温度高达 $330\text{ }^\circ\text{C}$,PVDF-HFP 复合、PC 增塑后的室温离子电导率为 $1.41 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。孟跃中等^[43]报道双(丙二酸烯丙酯)硼酸锂(LiBAMB)与季戊四醇四酯(2-巯基乙酸)(PET-MP)在紫外光引发下聚合合成网络结构的硼酸锂聚合物 LiBAMB-PETMP(如图 5(c)所示),凝胶化后具备较宽电化学稳定窗口和 $1.47 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的室温离子电导率。

图 5 LiPVAOB、PLTB 和 LiBAMB-PETMP 的分子结构^[41-43]Fig.5 Molecular structures of LiPVAOB, PLTB, and LiBAMB-PETMP^[41-43]

1.2 有机-无机复合单离子导体

有机-无机复合的单离子导体主要以向无机物表面接枝有机单离子导体组分为手段,即利用纳米化无机物影响聚合物电解质结晶情况,提升复合电解质的机械性能和稳定性,以及利用表面存在的酸碱基团与单离子导体阴离子的相互作用,束缚单离子导体阴离子,改善锂离子迁移。所用无机物前驱体,包括氧化铝、氧化硅等无机陶瓷纳米化颗粒以及新型用作单离子导体的无机物源,如改性无机物、配合物等。

1.2.1 氧化物陶瓷粉体接枝

刘杲等^[44]先是通过硅氧烷接枝将常用锂盐 LiTFSI 阴离子结构的类似物正戊烷三氟甲烷磺酰胺(C5NHTf)、三氟甲烷磺酰胺甲基丙烯酸酯(TfMA)^[45]接枝到二氧化硅(SiO₂)的纳米颗粒上。随后,利用多层聚合方法,在 SiO₂ 表面同时接枝带磺酸根的对苯乙烯磺酸钠(PSSNa)和聚乙二醇二甲醚(PEGDME),锂化后生成 Si-PSSLi-PEGMA(如图 6(a)所示)。类似地,Armand 等^[46]通过接枝或共接枝的方法,将 4-[2-(三甲基硅烷基)苯基]-1-(磺酰基-三氟甲基磺酰基)亚胺锂或该种锂盐及聚乙二醇

链段(PEG9)共同与氧化硅、氧化铝无机纳米陶瓷复合,复合电解质呈现单离子导体的性质。总体而言,这一类复合颗粒的离子电导率仍然可以通过使用其他具有高介电常数的溶剂等方式作进一步改善。

1.2.2 新型无机物源表面接枝或配位

除了无机物表面接枝有机单离子导体组分以外,表面改性后的某些氧化物,如锂化氟化的氧化铁 Li_{0.3}O[Fe₂O_{2.91}F_{0.09}]^[47]和一些配合物四氢铝锂(LiAlH₄)^[48]也可以起到类似单离子导体的作用,将它们与普通的聚合物电解质混合,同样在有机-无机复合单离子导体的研究范畴。潘峰等^[48]从 LiAlH₄和聚乙二醇 200(PEG200)的缩聚反应出发,合成铝酸盐-聚乙二醇配合物(LiAl-PEG)(如图 6(b)所示),与 PEO 共混,获得了热稳定性和电化学稳定性好的复合电解质。通过构象动力学方面的计算和离子迁移的模拟,确定在阴离子簇周围缓慢移动的锂离子可以在 LiAl-PEG 区迅速跳到另一个阴离子簇以进行离子传导。这一类有机-无机复合单离子导体离子电导率普遍更高,但是单离子传导方面的机理更难阐明,需要结合各种实验证据和理论计算数据进行预测和合成。

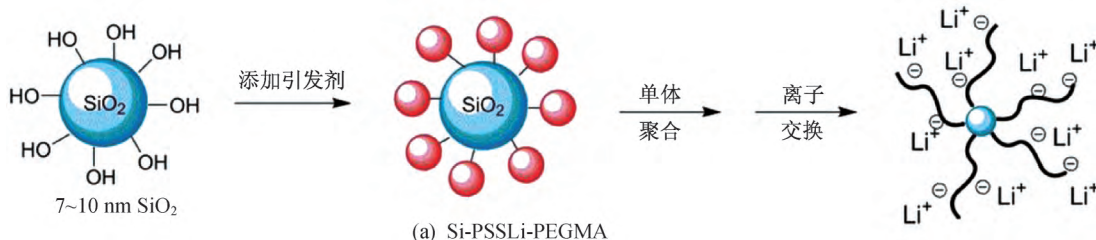
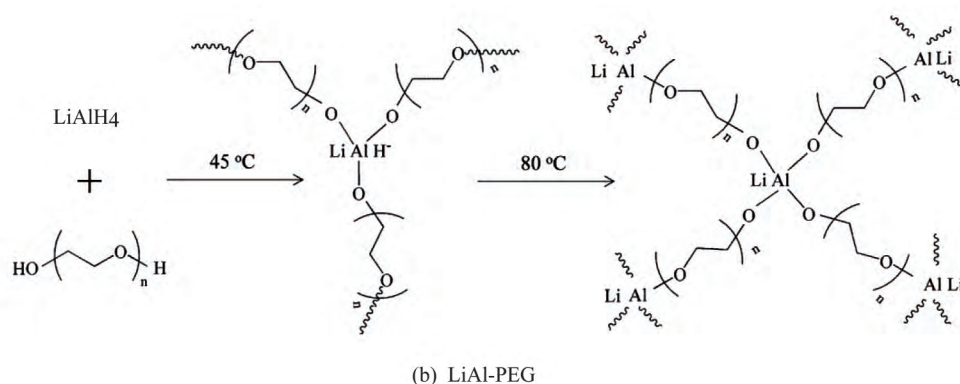


图 6 两类无机粉体制备有机无机复合单离子导体制备

Fig.6 Schematic diagram for the preparation of organic-inorganic composite single ion conductors by two kinds of inorganic powders



续图 6 两类无机粉体制备有机无机复合单离子导体

Continue fig. 6 Schematic diagram for the preparation of organic-inorganic composite single ion conductors by two kinds of inorganic powders

1.3 阴离子捕获剂

阴离子捕获剂(如杯芳烃^[49]、Lewis 酸^[50]等)可通过和阴离子进行配位,提高锂离子的迁移数,这也是制备单离子导体的一种策略。陈忠伟课题组^[51]通过两性离子添加剂作为阴离子捕获剂,同时作为增塑剂,提高了磺酸基和磺酰基固态单离子导体电解质的柔性以及离子电导率。

2 单离子导体计算模拟

2.1 计算模拟方法

计算模拟已成为聚合物电解质研究中的重要方法,在单离子导体中也将产生重要作用。计算模拟方法可从原理层面揭示单离子导体体系中高分子基体和离子的运动特性,从中获得更一般和本质的规律,用于单离子导体的设计和改良。所用理论模拟方法按尺度由小到大,大致可分为量子化学、经典分子动力学、有限元等。量子化学方法详细地考虑了分子中的电子运动,可用来计算单离子导体中基体共价键性质、阴阳离子相互作用、界面相互作用、氧化还原电位等^[52]。其计算量很大,一般最多模拟上百个原子的体系。经典分子动力学方法不考虑电子,而是将分子内与分子间作用简化成力场,且动态地模拟体系,计算量减小,可模拟上万个原子体系的动态行为,可研究单离子导体的高分子链内和链间运动、离子输运、溶剂影响、温度影响等问题^[53]。有限元方法适用于介观体系和宏观体系,可模拟宏观层面的离子输运、电极过程等^[7]。由于

决定单离子导体导电性质的分子链行为与聚集态行为主要是在经典分子动力学模拟方法的尺度内,故其在该体系研究中最广泛。

2.2 分子动力学模拟实例

计算模拟能帮助理解实验现象背后的规律,并获得一些有指导意义的结论。张恒等^[54]在常用阴离子 TFSI 中引入醚基链段,发现该新型离子的锂盐和 PEO 形成聚合物电解质体系后,在锂离子本身电导率变化不大的情况下,阴离子迁移数下降,而使体系具有单离子导体的特性。理论模拟表明:该新型阴离子中的醚基链段与 PEO 链间有较强的分子间相互作用,却几乎不改变锂离子的配位结果(仍然主要与 PEO 配位),加入醚基链段后,Li 离子扩散速度几乎不变而阴离子扩散速率显著减小。本课题组研究了酯类溶剂对磺酸基单离子导体中锂离子配位情况以及电导率的影响^[22],当加入 EC/DMC 增塑后,锂离子和 $-\text{SO}_3^-$ 的配位减弱,电导率能提升几个数量级。量子化学与分子动力学方法结合的研究结果显示,磺酸根表面静电势太负,与锂离子结合能力太强而使得绝大部分的锂离子是不“自由”的。加入酯类溶剂后,因为溶剂分子的高介电常数与羰基氧的强配位能力,锂离子的电离程度明显增强,产生了很多“自由”Li 离子,Li 离子扩散系数明显增加而使电导率提高。可见,通过计算模拟的手段,可研究高分子链、离子基团、溶剂、添加剂等因素对单离子导体电导率的影响及其微观机理。

3 结束语

单离子导体有助于开发高安全、高比能的电池,大大拓宽锂离子电池的应用场景,未来将在新能源汽车和空间电源储能系统上大放异彩。为使其获得高离子电导率,设计电子离域化程度高的阴离子是核心,以促进锂离子的解离。在此基础上,结构设计能改善电解质膜的机械性能。同时,结合理论计算模拟,可以对单离子导体的设计做出指导和解释,此外,发展辐照接枝等工艺技术,是对现有聚合物锂离子导体化处理的高效方式。

参考文献

- [1] GOWNENI S, BASAK P. Swapping conventional salts with an entrapped lithiated anionic polymer: fast single-ion conduction and electrolyte feasibility in $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(24): 12202-12215.
- [2] LIANG S W, CHEN Q, CHOI U H, et al. Plasticizing Li single-ion conductors with low-volatility siloxane copolymers and oligomers containing ethylene oxide and cyclic carbonates [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(42): 21269-21276.
- [3] ZHANG H, LI C M, PISZCZ M, et al. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(3): 797-815.
- [4] JEONG K, PARK S, LEE S Y. Revisiting polymeric single lithium-ion conductors as an organic route for all-solid-state lithium ion and metal batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(5): 1917-1935.
- [5] BANNISTER D, DAVIES G, WARD I, et al. Ionic conductivities for poly (ethylene oxide) complexes with lithium salts of monobasic and dibasic acids and blends of poly (ethylene oxide) with lithium salts of anionic polymers [J]. *Polymer*, 1984, 25(9): 1291-1296.
- [6] 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]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(1): A158-A163.
- [7] DOYLE M, NEWMAN J, GOZDZ A S, et al. Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(6): 1890-1903.
- [8] ZHANG S, DENG Z, WAN G. Cationic conductivity of blend complexes composed of poly [oligo (oxyethylene) methacrylate] and the alkali metal salts of poly (sulfoalkyl methacrylate) [J]. *Polymer Journal*, 1991, 23(2): 73-78.
- [9] SUN X G, HOU J, KERR J B. Comb-shaped single ion conductors based on polyacrylate ethers and lithium alkyl sulfonate [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(5): 1139-1147.
- [10] XU W, SIOW K S, GAO Z, et al. Novel alternating comblike copolymer electrolytes with single lithium ionic conduction [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(7): 1951-1957.
- [11] COWIE J M G, SPENCE G H. Novel single ion, comb-branched polymer electrolytes [J]. *Solid State Ionics Diffusion & Reactions*, 1999, 123: 233-242.
- [12] CAI Z J, LIU Y B, LIU S S, et al. High performance of lithium-ion polymer battery based on non-aqueous lithiated perfluorinated sulfonic ion-exchange membranes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(2): 5690-5693.
- [13] GAO J, SUN C S, XU L, et al. Lithiated Nafion as polymer electrolyte for solid-state lithium sulfur batteries using carbon-sulfur composite cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 382: 179-189.
- [14] CHANG H P, SUN Y K, KIM D W. Blended polymer electrolytes based on poly (lithium 4-styrene sulfonate) for the rechargeable lithium polymer batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 375-378.
- [15] DOYLE R P, CHEN X R, MACRAE M, et al. Poly (ethylenimine) -based polymer blends as single-ion lithium conductors [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(10): 3401-3408.
- [16] NAKAI Y, ITO K, OHNO H. Ion conduction in molten salts prepared by terminal-charged PEO derivatives [J]. *Solid State Ionics Diffusion & Reactions*, 1998, 113/114/115: 199-204.
- [17] WANG S W, COLBY R H. Linear viscoelasticity and cation conduction in polyurethane sulfonate ionomers with ions in the soft segment-multiphase systems [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(8): 2767-2775.
- [18] JI P Y, FANG J, ZHANG Y Y, et al. Novel single lithium-ion conducting polymer electrolyte based on poly (hexafluorobutyl methacrylate-co-lithium allyl sulfonate) for lithium-ion batteries [J]. *Chem Electro Chem*, 2017, 4(9): 2352-2358.
- [19] JEONG K, PARK S, JUNG G Y, et al. Solvent-free, single lithium-ion conducting covalent organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical*

- Society, 2019, 141(14): 5880-5885.
- [20] SHEN X, PENG L Q, LI R Y, et al. Semi-interpenetrating network-structured single-ion conduction polymer electrolyte for lithium-ion batteries [J]. *Chemelectrochem*, 2019, 6(17): 4483-4490.
- [21] DING Y, XIU S, JING Z, et al. Pre-irradiation grafted single lithium-ion conducting polymer electrolyte based on poly (vinylidene fluoride) [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 323: 16-24.
- [22] LI H, SHEN X, HUA H, et al. A novel single-ion conductor gel polymer electrolyte prepared by co-irradiation grafting and electrospinning process [J]. *Solid State Ionics*, 2020, 347: 115246.
- [23] MEZIANE R, BONNET J P, COURTY M, et al. Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2011, 57: 14-19.
- [24] BOUCHET R, MARIA S, MEZIANE R, et al. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries [J]. *Nat Mater*, 2013, 12(5): 452-457.
- [25] MA Q, ZHANG H, ZHOU C W, et al. Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on a super-delocalized polyanion [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(7): 2521-2525.
- [26] 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 Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(16): 10350-10359.
- [27] PORCARELLI L, ABOUDZADEH M A, RUBATAT L, et al. Single-ion triblock copolymer electrolytes based on poly (ethylene oxide) and methacrylic sulfonamide blocks for lithium metal batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 364: 191-199.
- [28] CAO C, LI Y, FENG Y Y, et al. A solid-state single-ion polymer electrolyte with ultrahigh ionic conductivity for dendrite-free lithium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 19:401-407.
- [29] YUAN H Y, LUAN J Y, YANG Z L, et al. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolyte with superior electrochemical stability and interfacial compatibility for solid-state lithium metal batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(6): 7249-7256.
- [30] ROHAN R, PAREEK K, CHEN Z X, et al. A high performance polysiloxane-based single ion conducting polymeric electrolyte membrane for application in lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(40): 20267-20276.
- [31] LIU Y, ZHANG Y F, PAN M Z, et al. A mechanically robust porous single ion conducting electrolyte membrane fabricated via self-assembly [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 507: 99-106.
- [32] CHEN Y Z, LI Z, LIU X P, et al. Construction of interconnected micropores in poly(arylene ether) based single ion conducting blend polymer membranes via vapor-induced phase separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 544:47-57.
- [33] PORCARELLI L, MANOJKUMAR K, SARDON H, et al. Single ion conducting polymer electrolytes based on versatile polyurethanes [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 241: 526-534.
- [34] LUO G M, YUAN B, GUAN T Y, et al. Synthesis of single lithium-ion conducting polymer electrolyte membrane for solid-state lithium metal batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(5): 3028-3034.
- [35] ZHANG J W, WANG S J, HAN D M, et al. Lithium (4-styrenesulfonyl) (trifluoromethanesulfonyl) imide based single-ion polymer electrolyte with superior battery performance [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 24: 579-587.
- [36] PAN Q Y, ZHANG W C, PAN M Z, et al. Construction of a lithium ion transport network in cathode with lithiated bis(benzene sulfonyl)imide based single ion polymer ionomers [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 283: 279-288.
- [37] ZHU Y S, WANG X J, HOU Y Y, et al. A new single-ion polymer electrolyte based on polyvinyl alcohol for lithium ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 87: 113-118.
- [38] FEI Y Q, LIU S M, LONG Y, et al. New single lithium ion conducting polymer electrolyte derived from delocalized tetrazolate bonding to polyurethane [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 902-913.
- [39] ZHU Y S, GAO X W, WANG X J, et al. A single-ion polymer electrolyte based on boronate for lithium ion batteries [J]. *Electrochem Commun*, 2012, 22: 29-32.
- [40] QIN B, LIU Z, DING G, et al. A single-ion gel polymer electrolyte system for improving cycle performance of LiMn_2O_4 battery at elevated temperatures [J]. *Electrochim Acta*, 2014, 141:

- 167-172.
- [41] ABU-LEBDEH Y, ALARCO P J, ABOUIMRANE A, et al. A single-phased ringed pyrazolium imide and its potential application for plastic crystal-lithium batteries [J]. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2005, 8(3): 197-201.
- [42] QIN B, LIU Z, ZHENG J, et al. Single-ion dominantly conducting polyborates towards high performance electrolytes in lithium batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 7773-7779.
- [43] DENG K R, WANG S J, REN S, et al. Network type sp⁽³⁾ boron-based single-ion conducting polymer electrolytes for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 360: 98-105.
- [44] ZHAO H, ASFOUR F, FU Y B, et al. Plasticized polymer composite single-ion conductors for lithium batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(34): 19494-19499.
- [45] ZHAO H, JIA Z, YUAN W, et al. Fumed silica-based single-ion nanocomposite electrolyte for lithium batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(34): 19335-19341.
- [46] LAGO N, GARCIA-CALVO O, LOPEZ DEL AMO J M, et al. All-solid-state lithium-ion batteries with grafted ceramic nanoparticles dispersed in solid polymer electrolytes [J]. *Chemsuschem*, 2015, 8(18): 3039-3043.
- [47] BERTASI F, NEGRO E, VEZZU K, et al. Single-ion-conducting nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries based on lithiated-fluorinated-iron oxide and poly (ethylene glycol) 400 [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 175: 113-123.
- [48] FENG Y, TAN R, ZHAO Y, et al. Insight into fast ion migration kinetics of a new hybrid single Li-ion conductor based on aluminate complexes for solid-state Li-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(13): 5975-5984.
- [49] BLAZEJCZYK A, SZCZUPAK M, WIECZOREK W, et al. Anion-binding calixarene receptors: synthesis, microstructure, and effect on properties of polyether electrolytes [J]. *Chem Mater*, 2005, 17: 1535-1547.
- [50] ZHAO J, WANG X, PENG L, et al. Magnesium borate fiber coating separators with high Li-ion transference number for lithium ion batteries [J/OL]. *ChemElectroChem*, 2020 [2020-03-14]. <https://doi.org/10.1002/celec.201901916>.
- [51] LU F, LI G R, YU Y, et al. Zwitterionic impetus on single lithium-ion conduction in solid polymer electrolyte for all-solid-state lithium-ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123237.
- [52] MARENICH A V, HO J, COOTE M L, et al. Computational electrochemistry: prediction of liquid-phase reduction potentials [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(29): 15068-15106.
- [53] MOGURAMPELLY S, BORODIN O, GANESAN V. Computer simulations of ion transport in polymer electrolyte membranes [J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2016, 7(1): annurev-chembioeng-080615-034655.
- [54] ZHANG H, CHEN F, LAKUNTZA O, et al. Suppressed mobility of negative charges in polymer electrolytes with an ether-functionalized anion [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(35): 12070-12075.

欢迎关注本刊微信公众号

为了加强《上海航天》数字化、网络化建设以及信息化管理,扩大刊物宣传力度,本刊现已开通微信公众平台。关注微信公众号后,读者可查阅期刊发表论文,进行文章检索;作者可随时查询自己稿件的处理状态,了解期刊最新发展动态;编辑部能更便捷地加强编者、作者和读者之间的交流,促进学术沟通,创建学术共同体,扩大《上海航天》期刊的学术影响力。

