http://pmse.scu.edu.cn

单离子导体型聚合物电解质的研究进展

张艳妮，张 乾，张 琦，赵晋源，杜亚平
（西安理工大学 理学院 化学系，陕西 西安 710054）

摘要：研发一种具有高能量密度、更长循环寿命和更高安全性的固态锂电池，是近几年为下一代电池设定的主要目标之一。传统液态电解质存在易燃、易泄露等缺陷，限制了其在锂离子电池中的应用。聚合物电解质具有更高的安全性能，兼具高可加工性、高柔韧性、低可燃性以及宽电化学窗口等优势，有望替代液态电解质，并在下一代高能量密度储能装置中极具应用潜能。与传统双离子导体聚合物电解质（DICPEs）相比，单离子导体型聚合物电解质（SICPEs）具有高的离子迁移数（t_{Li+}接近1），可有效避免浓差极化的形成，抑制锂枝晶生长。文中总结了近几年SICPEs体系的研究进展，梳理了合成方法、分子结构设计，分析了当前单离子导体体系的主要挑战，并对未来该领域的发展方向进行了展望，为锂离子电池用单离子导体的研究提供技术创新方面的启发。

关键词：聚合物电解质；单离子导体；离子电导率；离子迁移数
中图分类号：TM912 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）06-0171-11

能源长期以来备受学术界的重视，是人类社会可持续发展的一个永恒的推动力[1]。电化学储能设备在能源转化和储能方面最方便、最有效，其中电化学储能设备中基本上锂电池是绝对的首选。电化学储能器件主要由负极、正极、电解质和隔膜四部分组成。电解质是锂离子电池的重要组成部分，通常由溶剂和锂盐组成，溶剂为锂离子的传输提供了载体，锂盐则提供锂源，能够实现离子的传导。

使用传统液态电解质的锂离子电池，虽具有高的离子导电性，但存在热稳定性差、电解质易挥发、易泄露且离子迁移数低等问题[2]，存在火灾和爆炸等安全事故的隐患，严重制约了锂离子电池的实用化进程。而聚合物电解质（Polymer electrolytes，PEs）具有更高的安全性，可替代传统有机液体电解质。并且PEs的低可燃性、宽电化学窗口和在循环过程中良好的热稳定性，备受研究人员的关注。

1 聚合物电解质

PEs由聚合物基体和锂盐组成，具有柔韧性好、可加工性强、与电极材料的界面兼容性好、形状多功能性等的优点，可通过溶液浇铸或熔融挤出压延成膜。PEs作为电池的核心组分，起到锂离子传导的作用，有效避免了隔膜破损和电解液泄漏造成的内部短路问题。应当满足一定要求才能保证电池的正常工作，主要包含以下几点性能[3]：

（1）离子电导率（σ_{Li+}）高：在室温下应具备较高的离子电导率（至少超过10^{-3} S/cm），保证锂电池具备大倍率充放电能力，缩短充电时间。离子电导率在很大程度上决定电池的电化学性能，例如电压、内阻和倍率能力，同时应为良好的电子绝缘体。

（2）高的离子迁移数（t_{Li+}）：锂离子迁移数的大小代表电解质传输Li^+能力的强弱，t_{Li+}越大，电解质传输Li^+能力越强，理想情况下锂离子迁移数应尽可能

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0112
收稿日期：2023-07-05
基金项目：陕西省自然科学基础研究项目（2023-JC-YB-388）
通讯联系人：张乾，主要从事锂离子电池固态电解质、高分子与稀土材料、电子封装材料设计等研究，E-mail: qzh@xaut.edu.cn

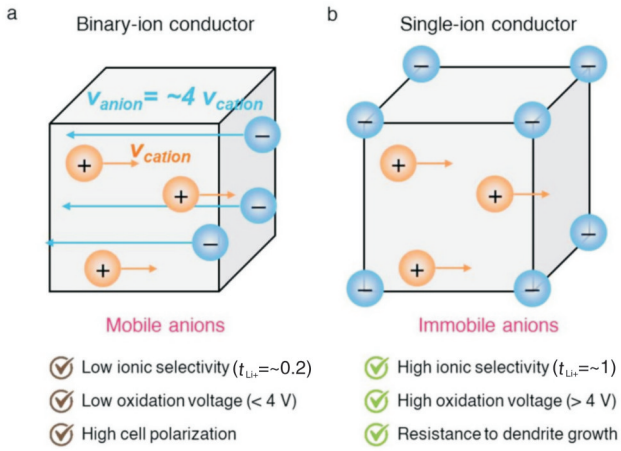


Fig. 1 (a) Two-ionic conductor polymer electrolyte; (b) schematic diagram of single-ionic conductor polymer electrolyte[4]

达到1[4]。即高的t_{Li+}，可以降低电解质的浓差极化现象，避免出现锂离子沉积不均匀的问题，不会进一步影响电池的循环倍率性能[5]。

（3）优异的力学性能：PEs既要具备足够的柔性以提高离子电导率，又要具备高拉伸强度便于聚合物电解质加工，以及高弹性模量来抑制充放电期间锂枝晶的形成。若聚合物电解质膜过软，则不易维持稳定的形态和尺寸；若过硬，则在制膜、存储与电池的装配过程中易碎。

（4）优异的热稳定性：高的热稳定性可以保证电池高温状态下也能够正常地安全使用，可以有效防止当电池意外过热时导致电解质熔化或者发生分解反应。

（5）良好的电化学稳定性：充放电过程中，在一定的电压下不与电极发生氧化还原反应或其他副反应。

（6）易于制备与加工：1973年，Wright等[6]发现聚环氧乙烷（PEO）与碱金属盐的络合物具有较高的离子导电性。1978年，Armand等[7]对此深入研究后发现将PEO作为锂离子电池的固态电解质基体，能提高PEs的电导率。通常PEs由锂盐与聚合物基体混合组成，多由双离子锂盐与低玻璃化转变温度(T_g)的聚合物基体形成，以获得较高的离子电导率。即PEs按照离子的传输特性，可以分为双离子导体聚合物电解质（Double ionic conductor polymer electrolyte，DICPEs）和单离子导体聚合物电解质（Single-ion conducting polymer electrolytes, SICPEs）。DICPEs是将小分子锂盐添加到聚合物骨架中，锂阳离子与阴离子可同时在电池中传导(Fig.1(a))[4, 8]。由于阳离子的移动与聚合物骨架中的路易斯碱性位点高度耦合，锂阳离子传导的电流仅占总离子电流的20%[9]。且阴离子的电荷密度较锂阳离子小、迁移速度快，充放电过程中，阴离子在电极与电解质的界面处集结，会在施加恒定电场的情况下出现浓差极化、锂枝晶生长等问题，导致锂离子电池电化学性能下降[10]。此外，DICPEs存在非必要的极化和副反应等劣势，严重阻碍了其实际应用。

20世纪80年代初期，由Bannister等[11]首次提出SICPEs的概念，其中阴离子被束缚在聚合物基质中，仅由锂离子的迁移来提供电流(Fig.1(b))。基于Newman模型的模拟可以实现快速充电/放电[12, 13]，且正如Chazlviel模型的预测[14]，充放/放电过程中锂被均匀地电镀和剥离，锂枝晶生长被最小化。Tikekar等[15]研究发现，将部分阴离子进行固定，在充放电过程中，可以大大削弱空间电荷层，使锂沉积得更加均匀稳定。总的来说，SICPEs具有高的离子选择性，可以避免阴离子迁移的影响，即锂离子的迁移数接近1[16, 17]，抑制锂枝晶的生长，能够有效地解决离子浓度梯度等问题，进而减少了电池极化以及提高了电池的倍率性能。尽管SICPEs的t_{Li+}接近1，但其离子电导率相比传统的液态电解质低1个数量级以上[18, 19]。因此，本文主要综述了近几年离子电导率和锂离子迁移数两者都较高的SICPEs体系的研究进展。

2　单离子导体聚合物电解质

SICPEs通过限制阴离子的移动,使锂离子成为唯一的可以移动电荷载体[4](如Fig.1(b)所示)。单离子导体按照分子设计方法主要分为3类:(1) 将阴离子共价键合在有机聚合物主链上;(2) 无机骨架固定阴离子;(3) 被阴离子受体固定。

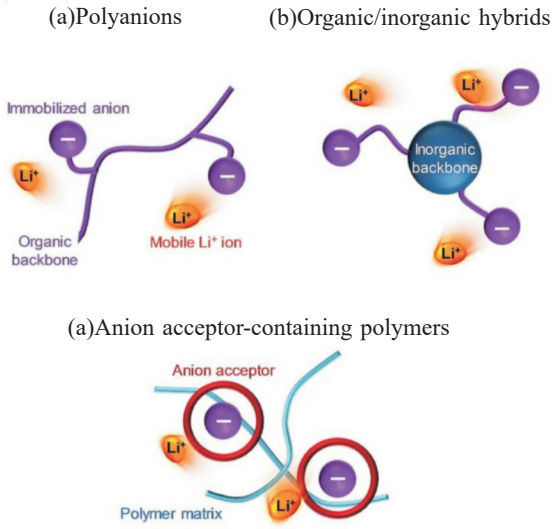


Fig. 2 Molecular design of a single-ionic conductive solid polymer[20]

其中Fig.2(a)是基于有机聚合物骨架的单离子导体,其将锂离子通过共价键固定在有机骨架上,能够实现单离子传导。该类电解质合成制备所涉及到的聚合技术包含传统自由基聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)[21]、可逆加成-断裂链转移(RAFT) [22]和阴离子共聚[23]等技术。

Fig.2(b)结构使用无机物骨架固定阴离子的单离子固态聚合物电解质,通过共价键接枝聚合物阴离子部分实现Li^+传导。例如,添加无机纳米材料的聚合物电解质,离子电导率和力学性能均有所提高。这种方法也用来制备高导电率的单离子固态聚合物电解质。

Fig.2(c)是含有阴离子受体结构的锂单离子传导固体聚合物电解质。其中,阴离子受体通常是一种中性分子,主要是通过阴离子受体与阴离子之间的相互作用,在一定程度上将双离子导体SPEs中锂盐限制阴离子传输,其原理是基于经典的路易斯酸碱理论[24]。

其中SICPEs的核心是阴离子结构的选择与设计,阴离子结构影响锂离子的解离能,进而影响单离子导体的离子电导率。SICPEs根据阴离子基团的类型,可分为羧酸型(—COO^-—)、磺酸型(—SO_3^-—)、磺酰亚胺型(—$SO_2N^{(-)}SO_2$—)和硼酸盐型(—BO_4^-—)。

2.1　羧酸型

羧酸根基团应用研究广泛,因此最先被研究为单离子导电聚合物电解质中的阴离子。但基于羧酸盐类的单离子导体聚合物电解质解离能过高,离子电导率低,因此受关注较少。最早是在1984年报道的羧酸根离子型单离子导体聚合物电解质[11]。2015年,Gohy等[21]报道了一种固体共聚物电解质,该电解质使用甲基丙烯酸锂、甲基丙烯酸寡乙二醇结合增强力学刚性的聚苯乙烯进行嵌段共聚,合成了单离子导体(PS-*b*-P(MALi-*co*-OEGMA)(Fig.3(a))。由于

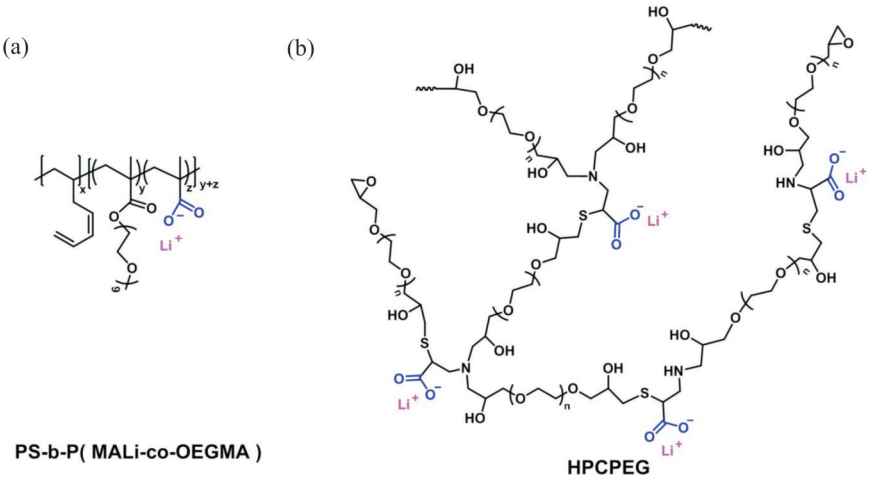


Fig. 3 Chemical structure of carboxylic acid single-ion conductor polymer electrolyte [21, 25]

Li^+与羧酸盐的强离子配对，所得聚合物的离子电导率在室温条件下非常低（在20 ℃时约10^{-8} S/cm）。

Zhang课题组[25]通过聚乙二醇二缩水甘油醚（PEGDGE）的环氧基与二官能度（巯基、氨基）的DL-半胱氨酸（DL-cysteine），合成一种富含羧基中心连续醚氧键的超支化单离子导电固态聚合物电解质(HPCPEG)，如Fig.3(b)所示。由于电解质含有大量的离子导电非晶区域，使电解质具有低的玻璃化转变温度。此外，分子中大量交替的配位阴离子和PEG片段协同加速了Li^+的传输。在85 ℃具有1.2×10^{-4} S/cm的高离子电导率，0.86的高t_{Li+}，以及相对于Li^+/Li高达4.8 V的稳定电压窗口。

2.2 磺酸型

与羧酸根相比，磺酸根阴离子通常与锂离子的配对强度较低，锂离子脱溶剂化过程更为容易。如Fig.4(a)，Hu等[26]使用共辐照接枝法将具有聚阴离子结构的单离子导电锂盐（PVDF-HFP-*g*-AMPSLi）与具有固态导电锂离子功能的PEO固体聚合物电解质基质相结合，制备出一种三维互穿网络结构的单离子导体聚合物电解质。其中，PVDF-HFP-*g*-AMPSLi以PVDF-HFP作为主链，用锂化的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸（AMPS）作为聚阴离子单离子导体锂盐接枝，使其具有0.96高的t_{Li+}，60 ℃离子电导率达到5.4×10^{-4} S/cm。

Li等[27]将具有较高负电荷离域程度的AMPS作为接枝单体，聚偏氟乙烯-六氟丙烯（PVDF-HFP）作为聚合物骨架，制备出了一种单离子导体凝胶聚合物电解质AMPSLi-*g*-PVDF-HFP，如Fig.4(b)所示。

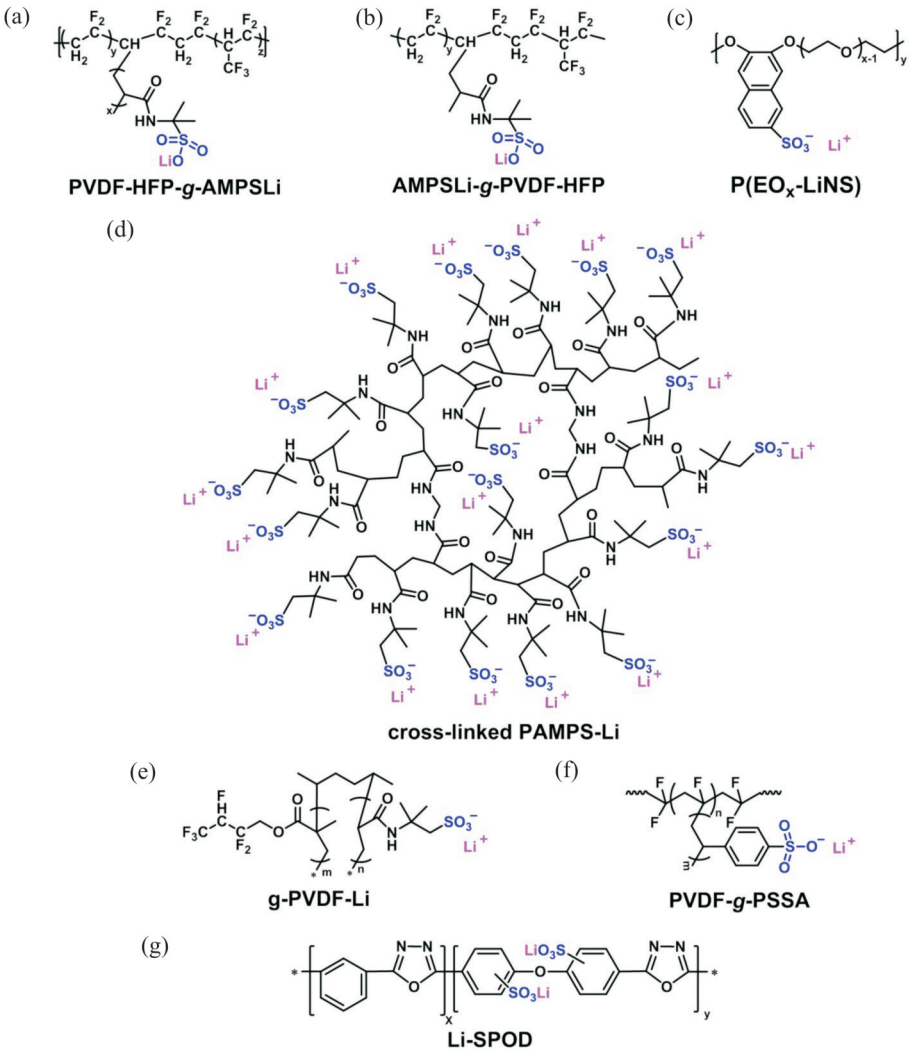


Fig. 4 Chemical structure of sulfonic acid single-ionic conductor polymer electrolyte[26-32]

接枝的聚合物盐将PVDF-HFP基质的晶体形式转变为高介电常数极性相,这将促进锂盐的离解,并保持近似的热稳定性。该电解质的t_{Li+}可以达到0.97,电导率约为3.4×10^{-5} S/cm。

Nederstedt等[28]通过将PEO与萘磺酸盐单元连接,制备成锂单离子导体聚合物电解质(P(EOx-LiNS)),如Fig.4(c)所示。使用6,7-二羟基-2-萘磺酸盐的目的是将萘磺酸盐单元作为侧基连接在聚合物主链上,使萘和磺酸盐与PEO主链在空间上分离,可诱导有序结构的形成并增强电导率。P(EOx-LiNS)热稳定性高,且由于磺酸阴离子通过共价键固定在聚合物结构上,离子迁移数接近1,在80 ℃和120 ℃电导率分别达到了1.4×10^{-6} S/cm和5.5×10^{-6} S/cm。

Shen等[29]制备了一种半互穿聚合物网络结构的准固态聚合物电解质($(SI)^2PE$),该电解质由交联锂化聚丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(PAMPS-Li)作为聚阴离子锂盐(Fig.4(d)),高分子量聚乙烯氧化物PEO作为聚合物基体组成。互穿结构保证了聚阴离子锂源与Li^+导电聚合物基体的紧密接触,大幅降低了基体的结晶度,增强了非晶相,增强了Li^+缔合和解离能力,提高了离子电导率。该电解质具有优异的柔韧性,60 ℃时离子电导率为1.34×10^{-5} S/cm,t_{Li+}达到0.77。

Ding等[30]采用辐照接枝技术将2,2,3,4,4-六氟甲基丙烯酸丁酯(HFMA)和AMPS这2种单体接枝到PVDF粉末上,并将其进行锂化及溶液浇铸处理,制备出一种单锂离子导电聚合物电解质g-PVDF-Li(Fig.4(e))。HFMA接枝到PVDF链上形成嵌段共聚物,可降低PVDF基体的结晶度,且具有高吸电子基团(氟化丙烯酸酯),有利于锂离子解离和链段运动。AMPS内的磺酸基和酰胺基使共聚物具有更高的极性,有利于锂盐的解离,提高PEs的离子电导率。g-PVDF-Li力学性能优异,离子电导率相对较高,在30 ℃时可达2.08×10^{-5} S/cm,锂离子转移数为0.93,电化学氧化电压高达4.4 V。

Ghahramani等[31]通过ATRP方法,将聚苯乙烯磺酸酯(PSSA)接枝到含氟聚合物骨架上,合成了PVDF-*g*-PSSA刷状共聚物(Fig.4(f))。PSSA中的对苯乙烯磺酸基具有高的负电荷离域,减少了阴离子与Li^+阳离子的偶联,促进Li^+离子的传输。采用气相诱导相变(VIPS)法制备了具有蜂窝状结构的电解质膜,该电解质表现出良好的离子电导率(1.9×10^{-3} S/cm)和t_{Li+}(0.82),且在5.2 V具有良好的电化学稳定性。

Gao等[32]通过间苯二甲酸(IPA)、4,4′-二苯基醚二甲酸(DPE)及硫酸肼(HS)合成出聚合物SPOD。使用氢氧化锂中和SPOD,制备出锂磺化聚恶二唑(Li-SPOD)电解质,如Fig.4(g)所示。DPE单体提供醚键,提高了聚合物链的柔韧性,使其更容易结晶。Li-SPOD中恶二唑环的电子吸收效应可降低苯环及其所连接的磺酸盐的电子云密度,使锂离子更易解离,有助于提高电导率。该电解质热稳定性高(510 ℃),且表现出良好的离子电导率(7.2×10^{-4} S/cm)和t_{Li+}(0.82)。

2.3　磺酰型

在近几年开发的SICPEs中磺酰亚胺占主导地位,因其扩展的共轭结构可以以相对有效的方式使负电荷离域,从而降低与Li^+的结合能。

Fraile-Insagurbe等[33]报道了一种基于磺酰亚胺型的锂盐(PEaMI-*g*-LiPhTFSI),如Fig.5(a)所示,将其与PEO及聚乙二醇二甲醚(PEGDMF)共混制备得到单离子导体聚合物电解质。锂盐中的环状酰亚胺基团赋予聚合物高的化学和热稳定性,添加PEO与PEGDME的作用分别是使PEaMI-*g*-LiPhTFSI解离和作为增塑剂以提高离子导电性。研究发现,该电解质的力学性能优异,断裂韧性超过30 J/cm^3,离子电导率在70 ℃时为7×10^{-6} S/cm(25 ℃时为7×10^{-7} S/cm),t_{Li+}>0.9。

2019年,Cao课题组[34]针对锂金属电池中锂枝晶生长的问题,设计和合成了一种基于磺酰亚胺型交替结构的单离子聚合物锂盐——聚(乙烯基双苯磺酰亚胺锂-alt-马来酸酐)(P[SSPSILi-alt-MA]),如Fig.5(b)所示。将P[SSPSILi-alt-MA]与PEO制备成单离子固体聚合物电解质。其中,双苯磺酰亚胺锂结构中的O=S=O基团与苯环的协同作用使得N原子上的电子离域程度更高,马来酸酐基团的高介电常数进一步促进了双苯磺酰亚胺锂中Li^+的解离,增加了自由锂离子的浓度。P[SSPSILi-alt-MA]的交替结构有利于自由锂离子在分子尺度上分布均匀。经研究发现该电解质的离子迁移数为0.97,极大地抑制了锂金属电池中锂枝晶生长的问题。同年,该课

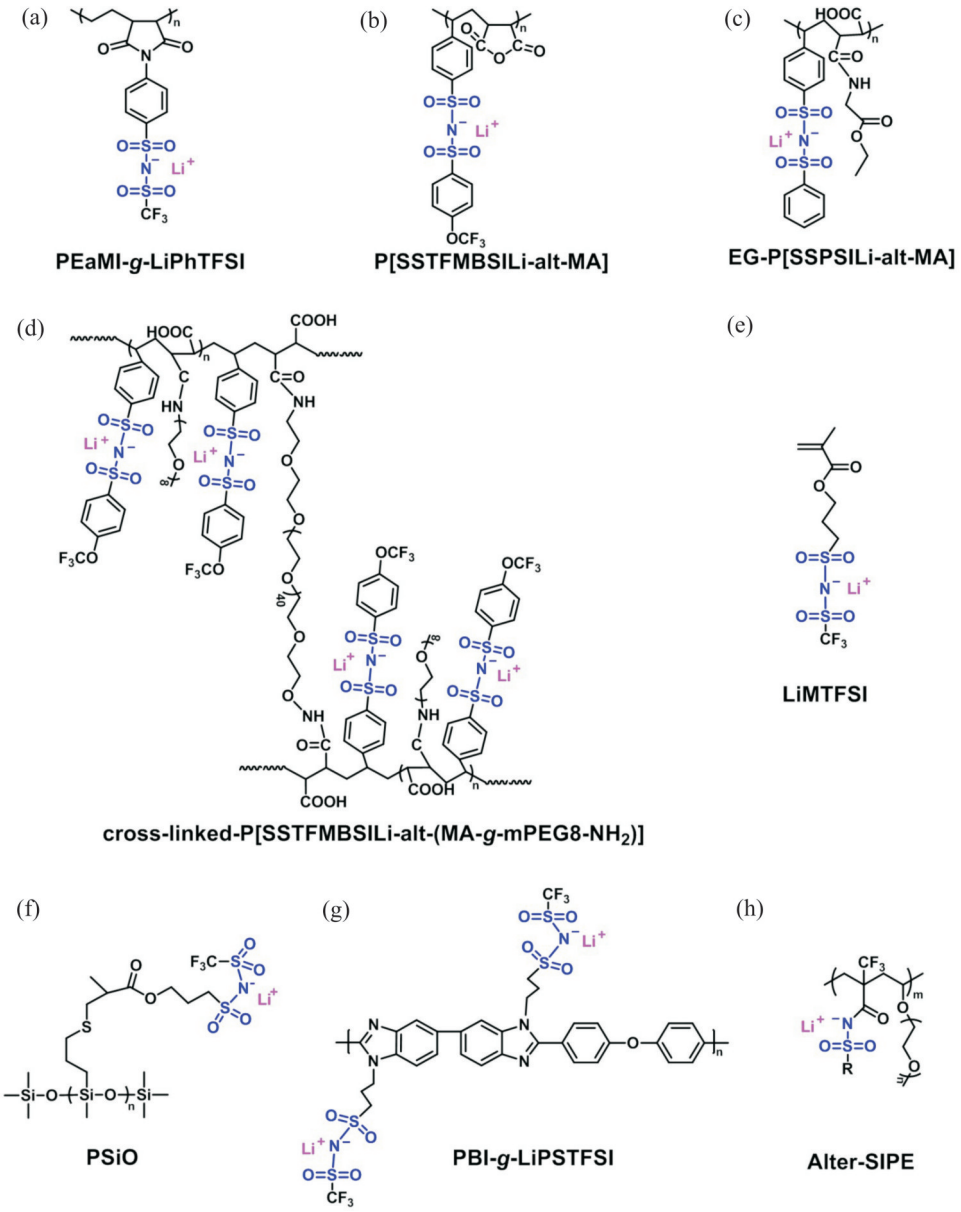


Fig. 5 Chemical structure of a sulfonyl type single-ionic conductor polymer electrolyte[33–40]

题组为进一步促进锂离子溶剂化,将甘氨酸乙酯接枝到P[SSPSILi-alt-MA]上合成了EG-P[SSPSILi-alt-MA]/PEO固态电解质(如Fig.5(c)所示)所示,展现出了1.42×10^{-4} S/cm的高离子电导率[35]。2021年,该课题组[36]制备针对改善固态聚合物电解质锂离子传输的分子动力学来促进离子输送,制备了一种基于磺酰亚胺型的新型锂离子传导链段并呈交替分布的交联固态聚合物电解质(Cross-linked-P[SSTFMBSILi-alt-(MA-g-mPEG8-NH_2)], C-ASPEs),如Fig.5(d)所示。其中,相对分子质量为2000的二氨基聚乙二醇为离子传导链段,也是交联剂,提供成膜性。C-ASPEs膜力学性能优异、结晶度极低,是由于电解质膜中结晶相PEO在室温下抑制了Li^+的迁移,但PEG的分子排列受刚性链段锂盐P[STFMBSILI-alt-MA]的抑制,其无定形结构促进了Li^+在溶剂化位点之间的迁移,使C-ASPEs膜的具有极低结晶度低。同时室温离子电导率达到1.96×10^{-5} S/cm,t_{Li+}为0.91。

Liang等[37]以季戊四醇四丙烯酸酯(PETA)为交联剂,锂(3-甲基丙烯酰氧基丙基磺酰基)-(三氟甲基磺酰基)亚胺(LiMTFSI)为离子官能团,合成了一种新型光交联单离子导体聚合物电解质膜(如Fig.5(e)所示)。交联结构提供了力学稳定性,侧基具有显著

的结构柔韧性和弱配位阴离子,保持了节段运动。研究发现,在室温下显示出2.1×10^{-4} S/cm的高离子电导率,在40 ℃表现出4.0×10^{-4} S/cm的低离子电导率。

除了在阴离子基团改性外,设计适合的聚合物骨架也能提高电解质性能。Liang等[38]通过高产率的硫醇烯反应合成制备了一种以聚[(巯基丙基)甲基硅氧烷](PMMS)为聚合物基体,锂(3-甲基丙烯酰氧基丙基磺酰基)(三氟甲基磺酰基)酰亚胺(LiMTFSI)为侧基的单离子导体(PSiO)(Fig.5(f))。硅基聚合物具有优异的热稳定性与较低的玻璃化转变温度(T_g),这通常会增加链段运动,从而可能有利于电荷传输。因此,PSiO的热稳定超过240 ℃。而将PSiO与PVdF-HFP共混产生自支撑且柔性的聚合物电解质膜(PSiOM),添加57%的有机碳酸盐时,PSiOM室温下离子电导率为4.1×10^{-4} S/cm,t_{Li+}最高可达到0.96。

Du等[39]通过将丙磺酰(三氟甲基磺酰基)亚胺锂(LiPSTFSI)化学接枝到聚(4,4′-二苯醚-5,5′-双苯并咪唑)(PBI)上,合成了一种单离子导电聚合物电解质(PBI-g-LiPSTFSI)(Fig.5(g))。PBI可克服聚合物链之间相互作用,它的刚性聚合物链和强芳香化合物π-π堆积,不仅可以增强聚合物链的聚集与离子基团接枝,还提供了强的机械强度和热稳定性。该电解质表现出0.91的高锂离子迁移数,在室温下离子电导率可达到1.5×10^{-4} S/cm。

近期,Chen课题组[40]设计合成了一种交替排列的含氟单离子导体聚合物电解质(Fig.5(h))。该电解质区别于传统单离子导体聚合物电解质,由电子受体(A:氟化锂盐单体)和电子供体(D:PEO取代的乙烯基醚)在自由基反应中沿着主链交替排列组成。首先通过聚合物序列结构进行优化,结合模拟计算,揭示了将设计的重复单元精准的放置在交替聚合物序列结构中,可使Li^+分布均匀、非聚集的Li^+与阴离子溶剂化以及序列位点协助的点对点离子迁移。其次,通过调整锂盐单体结构或PEO基单体链长度,发现锂盐单体结构影响Li^+解离以及聚合物侧链的分子运动,而在一定范围内增加PEO基单体的重复单元数(n),可提高离子传导性。结果表明,当锂盐单体中的R基团为—CF_3时,该电解质具有高的t_{Li+}(0.93),30 ℃时离子电导率为4.2×10^{-5} S/cm,以及宽的电化学稳定窗口(4.9 V)。

2.4　硼酸型

硼可作为路易斯酸和阴离子的受体,掺入聚合物中形成硼中心的单离子导体聚合物,能限制阴离子的移动,增强Li盐的解离,提高Li^+离子的电导率和转移数。因此Li^+与硼中心聚阴离子的相互作用减少,硼酸型SICPEs是另一种被广泛探索的聚合物电解质体系。

Liu等[41]设计了以硼为中心的氟化单离子导体聚合物凝胶电解质(LiBFSIE),如Fig.6(a)所示。由于以硼为中心的阴离子和Li^+的离解能较低,合成了LiBFMB的非配位sp^3硼中心,以实现高离子电导率。而氟具有强吸电子性质,引入氟化结构旨在提高Li盐单体的阳极稳定性。制备的LiBFSIE在35 ℃表现出2×10^{-4} S/cm的离子电导率,t_{Li+}为0.93。

Shin等[42]设计制备出一种可加工的单离子导电硼酸盐聚合物电解质ANP-5,如Fig.6(b)所示。ANP-5形似金刚石,结构中的四氟苯基硼的节点对锂离子具有较弱的相互作用,有助于锂离子的自由迁移。而烯烃单元(丁烯二醇)在聚合过程中可相互交联,为聚合物提供较高的力学强度。从而制备出锂离子迁移数高达0.95的单离子导体聚合物电解质。该电解质具有常温1.5×10^{-4} S/cm的离子电导率以及高达4.5 V的氧化电压窗口,且还具有阻燃性,与锂金属接触时高度稳定。

Meng课题组[43]通过分子间设计制备了一种新型的双锂盐型柔性单离子聚合物电解质,该电解质是将高离解度和强负电荷离域的双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)溶解在具基于硼酸酯键的单离子导电盐LiPVFM基体中而制备,LiPVFM结构如Fig.6(c)所示。LiPVFM结构中占比较大的六元醚环基团具有高溶解度和良好的锂盐离解性,提高了电解质的电荷浓度。室温下该电解质具有5.7×10^{-4} S/cm的高离子电导率以及0.79的高锂离子迁移数。

Alvarez-Tirado等[44]设计并合成了3种基于离域硼酸盐基团的单离子导电聚合物电解质,如Fig.6(d, e, f),研究不同官能团的硼酸盐基团和增塑剂的加入对电解质的电化学和离子传导性能的影响。其中基于硼酸盐氟化基团的电解质(SIPE-FF)具有高吸电子能力,会削弱Li^+和阴离子侧基之间的缔合,从而

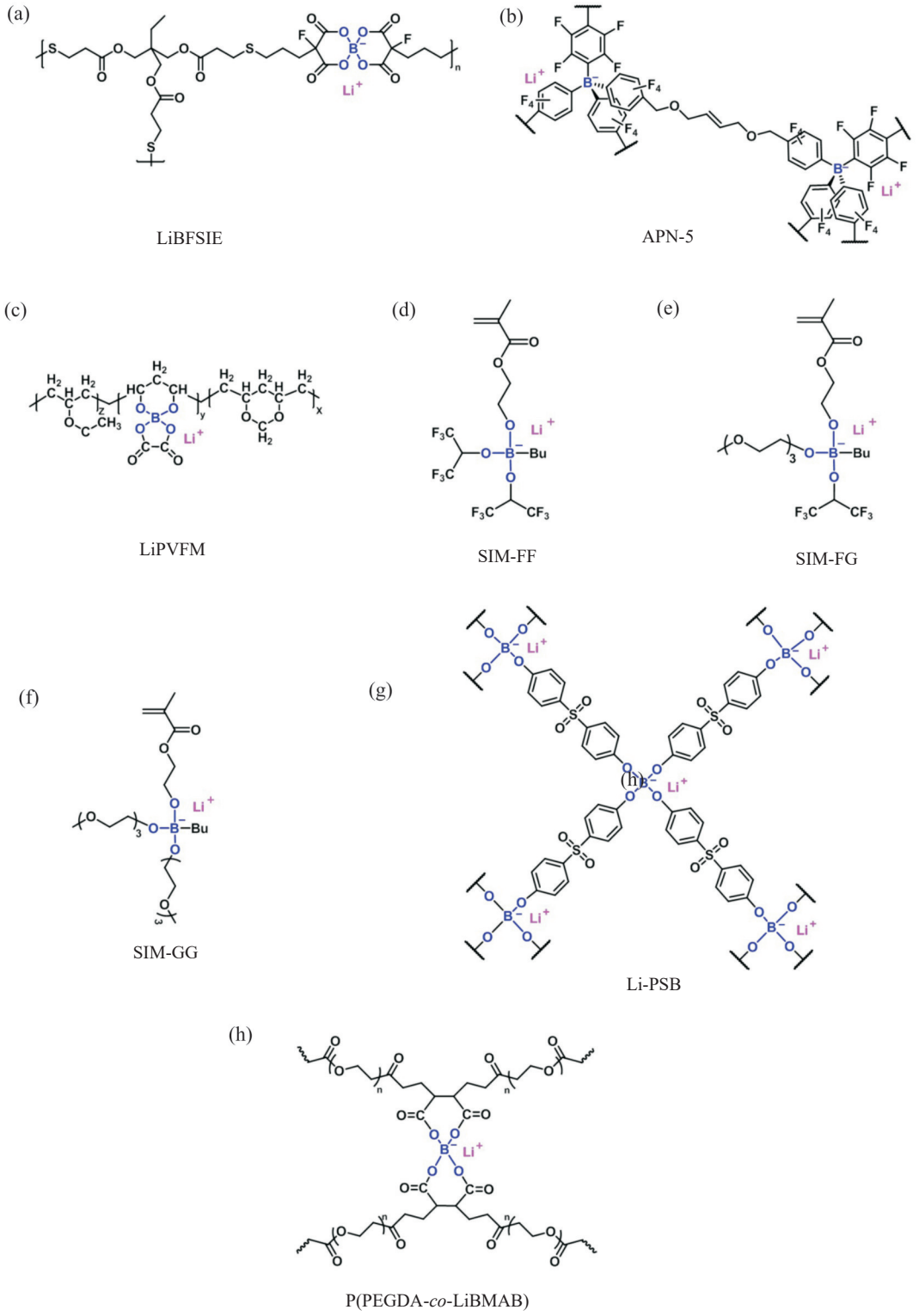


Fig. 6 Chemical structure of boric acid single-ionic conductor polymer electrolyte [41~46]

使带电荷基团的Li+迁移率降低。添加30%的四乙二醇二甲醚(G4),电解质离子电导率达到了1.71×10^{-4} S/cm。而基于硼乙氧基侧基的电解质(SIPE-GG)部分结构与G4相似,通过其—C—O—部分的自溶剂化能力来增强离子迁移率。因此,G4的加入并没有显著改善SIPE-GG。最后,设计了具有不对称硼酸酯-氟化乙氧基的SIPE-FG。研究发现,SIPE-FG结合了Li^+离子离域(氟化部分)和离子迁

移途径能力(乙氧基部分),转化为无溶剂单离子聚合物电解质的最高电导率值(室温为6.47×10^{-6} S/cm)和t_{Li+}(0.85)。

Zhang等[45]探索了一种全芳香族sp^3硼基单离子导体聚合物电解质(聚(4, 4′-二羟基二苯砜硼酸锂),Li-PSB)(Fig.6(g)),将其与全芳香族聚苯并咪唑PBI制备成电解质膜(po-PBSBs)。Li-PSB中的O=S=O基团与sp^3型硼阴离子及PBI的咪唑环衍生出高度亲水特性,使其具有高的电解质相容性,实现快速的电解质润湿性和高离子传导性。Li-PSB的Li^+与PBI的咪唑环之间存在强相互作用,有利于促进Li^+与PSB^-的解离,并作为Li^+的运输途径。该电解质室温下离子电导率为6.2×10^{-4} S/cm,锂离子迁移数为0.85。

Zeng等[46]研究并制备出一种以硼为中心且富含EO单元的单离子导电交联聚合物凝胶电解质(P(PEGDA-co-LiBMAB)@PVDF-HFP)。该电解质以聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)为增强材料,通过光引发原位聚合聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)及双酸锂硼酸盐(LiBMAB)所制备(Fig.6(h))。其中,掺入LiBMAB可降低聚合物基体的晶体结构,增强聚合物链的节段运动,提高电解质的离子电导率,即该电解质在32 ℃时具有高达1.03×10^{-3} S/cm的高离子电导率。且聚合物主链上的阴离子$BMAB^-$片段限制电解质中阴离子的运动,有利于锂离子在聚合物中的迁移,使电解质具有高的Li^+迁移数(0.65)。使用该电解质组装的锂金属对称电池在室温长期运行700 h,未发生短路现象,即该电解质膜与锂金属的界面相容性良好。

3　结语与展望

随着锂电池应用范围的拓宽,使具有良好的柔韧性、可加工性和成本低廉等优点的聚合物电解质(PEs)备受关注。PEs根据载流子的不同,可分为双离子导体聚合物电解质(DICPEs)和单离子导体聚合物电解质(SICPEs)。DICPEs会产生浓度梯度、浓差极化、锂枝晶生长等问题,且锂离子迁移数低。而SICPEs在高放电倍率下不会产生浓度梯度(不会浓差极化),锂离子迁移数为$0.8\leqslant t_{Li+}\leqslant1$。但该体系在室温下的离子电导率比较低,近年来已采用多种方法来提高SICPEs的离子电导率和阳离子转移数。例如通过共聚、交联、共混、添加增塑剂等方式,降低聚合物的玻璃化转变温度以及结晶度,增加链段流动性,加快锂离子与阴离子的解离度,从而提高SICPEs的离子电导率等等。

虽然SICPEs的基础性研究已经取得了一定的进展,但其应用仍处于起步发展阶段。在未来的研究中,SICPEs还是需要着重研究如何更好地降低锂阳离子与阴离子之间的亲和力来促进SICPEs的离子传输,以及降低Li^+阳离子跳跃的距离,同时保持聚合物链的节段运动以进行Li^+阳离子溶剂化/去溶剂化。总之,SICPEs的研究发展有望取代传统液态电解质,应用于固态锂电池。

参考文献:

[1] Cheng X B, Zhao C Z, Yao Y X, *et al*. Recent advances in energy chemistry between solid-state electrolyte and safe lithium-metal anodes[J]. Chem, 2019, 5: 74-96.

[2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451: 652-657.

[3] Scrosati B, Vincent C A. Polymer electrolytes: the key to lithium polymer batteries[J]. MRS Bulletin, 2000, 25: 28-30.

[4] Gao J, Wang C, Han D W, *et al*. Single-ion conducting polymer electrolytes as a key jigsaw piece for next-generation battery applications[J]. Chemical Science, 2021, 12: 13248-13272.

[5] 汪勋. PEO基复合固态电解质的制备及表征[D]. 西安: 西安工业大学, 2019.
Wang X. Preparation and characterization of PEO-based composite solid electrolytes[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2019.

[6] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)[J]. Polymer, 1973, 14: 589.

[7] Armand M B, Chabangno J M, Duclot M J. Polyethers as solid electrolytes[J]. Fast Ion Transp Solids: Electrodes Electrolytes, Proc Int Conf, 1979: 131-136.

[8] Alvarez T M, Castro L, Guzmán-González G, *et al.* Single- versus dual-ion uv-cross-linked gel polymer electrolytes for Li-O_2 batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4: 295-302.

[9] Bouchet R, Maria S, Meziane R. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries[J]. Nature Materials, 2013, 12: 452-457.

[10] Zhu Y S, Wang X J, Hou Y Y. A new single-ion polymer electrolyte based on polyvinyl alcohol for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2013, 87: 113-118.

[11] Bannister D J, Davies G R,Ward I M, *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: 1291-1296.

[12] Doyle M, Fuller T F, Newman J. The importance of the lithium ion transference number in lithium/polymer cells[J]. Electrochimica Acta, 1994, 39: 2073-2081.

[13] Doyle M, Newman J. The use of mathematical modeling in the design of lithium/polymer battery systems[J]. Electrochimica Acta, 1995, 40: 2191-2196.

[14] Brissot C, Rosso M, Chazalviel J N. Dendritic growth mechanisms in lithiumrpolymer cells[J]. Journal of Power Sources, 1999, 81-82: 925-929.

[15] Tikekar M D, Archer L A, Koch D L. Stability analysis of electrodeposition across a structured electrolyte with immobilized anions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161: A847-A855.

[16] Price M L P, Ostrovsky D, Jorgensen W L, *et al.* Gas-phase and liquid-state properties of esters, nitriles, and nitro compounds with the OPLS-AA force field[J]. Computational Chemistry, 2001, 22: 1340-1352.

[17] Ford H O, Park B, Jiang J, *et al.* Enhanced Li^+ conduction within single-ion conducting polymer gel electrolytes via reduced cation – polymer interaction[J]. ACS Materials Letters, 2020, 2: 272-279.

[18] Chen Y, Wen K, Chen T, *et al.* Recent progress in all-solid-state lithium batteries: The emerging strategies for advanced electrolytes and their interfaces[J]. Energy Storage Materials, 2020, 31: 401-433.

[19] Shen L, Shi P, Hao X, *et al*. Progress on lithium dendrite suppression strategies from the interior to exterior by hierarchical structure designs[J]. Small, 2020, 16: 2000699.

[20] 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: 1917-1935.

[21] Gohy J F, Rolland J, Poggl E, *et al.* Single-ion diblock copolymers for solid-state polymer electrolytes[J]. Polymer, 2015, 68: 344-352.

[22] Jangu C, Savage A M, Zhang Z, *et al*. Sulfonimide-containing triblock copolymers for improved conductivity and mechanical performance[J]. Macromolecules, 2015, 48: 4520-4528.

[23] Ryu S W, Trapa P E. Effect of counter ion placement on conductivity in single-ion conducting block copolymer electrolytes[J]. Electrochemical Society, 2004, 152: A158-A163.

[24] 纪盼莹. 锂单离子导体聚合物电解质的设计、合成及其电化学性能研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2017.
Ji P Y. Design, synthesis and electrochemical performance of lithium single-ion conductor polymer electrolyte[D]. Xiamen: Xiamen University, 2017.

[25] Zhang M, Yu S, Mai Y, *et al.* A single-ion conducting hyperbranched polymer as a high performance solid-state electrolyte for lithium ion batteries[J]. Chemical Communications, 2019, 55: 6715-6718.

[26] Hu T, Shen X, Peng L, *et al.* Preparation of single-ion conductor solid polymer electrolyte by multi-nozzle electrospinning process for lithium-ion batteries[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021, 158: 110229.

[27] 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.

[28] Nederstedt H, Jannasch P. Single-ion conducting polymer electrolytes with alternating ionic mesogenlike moieties interconnected by poly(ethylene oxide) segments[J]. Polymer, 2019, 177: 231-240.

[29] Shen X, Wu D, Zhang P, *et al*. Semi-Interpenetrating network-structured single-ion conduction polymer electrolyte for lithium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2019, 6: 4483-4490.

[30] Ding Y, Shen X, Zeng J. Pre-irradiation grafted single lithium-ion conducting polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride)[J]. Solid State Ionics, 2018, 323: 16-24.

[31] Ghahramani M, Javanbakht M, Jamalpour S. Novel single-ion conducting gel polymer electrolyte with honeycomb-like morphology prepared using brush copolymer for lithium-ion battery application[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2023, 170: 040502.

[32] Gao H, Mao J, Li D. Communication—lithium sulfonated polyoxadiazole as a novel single-ion polymer electrolyte in lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167: 070518.

[33] Fraile-Insagurbe D, Boaretto N, Aldalur I, *et al*. Novel single-ion conducting polymer electrolytes with high toughness and high resistance against lithium dendrites[J]. Nano Research, 2023, 16: 8457-8468.

[34] Cao C, Li Y, Feng 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.

[35] Cao C, Li Y, Chen S, *et al.* Electrolyte-solvent-modified alternating copolymer as a single-ion solid polymer electrolyte for high-performance lithium metal batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 35683-35692.

[36] Chen S, Li Y, Wang Y, *et al.* Cross-linked single-ion solid polymer electrolytes with alternately distributed lithium sources and ion-conducting segments for lithium metal batteries[J].

Macromolecules, 2021, 54: 9135-9144.

[37] Liang H P, Chen Z, Dong X, *et al*. Photo-cross-linked single-ion conducting polymer electrolyte for lithium-metal batteries[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2022, 43: 2100820.

[38] Liang H P, Zarrabeitia M, Chen Z, *et al.* Polysiloxane-based single-ion conducting polymer blend electrolyte comprising small-molecule organic carbonates for high-energy and high-power lithium-metal batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12: 2200013.

[39] Du D, Li H, Xu H, *et al*. Lithium propanesulfonyl (trifluoromethylsulfonyl)imide grafted polybenzimidazole as a self-supporting single ion conducting polymer electrolyte membrane for lithium metal secondary batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 881: 160573.

[40] Chen M, Han S, Wen P. Sequencing polymers to enable solid-state lithium batteries[J]. Nature Materials, 2023, 22: 1515-1522.

[41] Liu K, Jiang S, Dzwiniel T L, *et al.* Molecular design of a highly stable single-ion conducting polymer gel electrolyte[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 29162-29172.

[42] Shin D M, Bachman J E, Taylor M K, *et al*. A single-ion conducting borate network polymer as a viable quasi-solid electrolyte for lithium metal batteries[J]. Advanced Materials, 2020, 32: e1905771.

[43] Meng N, Zhang H, Lianli S, *et al.* Salt-with-salt, a novel strategy to design the flexible solid electrolyte membrane for highly safe lithium metal batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 597: 117768.

[44] Alvarez-Tirado M, Guzmán-González G, Vauthier S, *et al.* Designing boron-based single-ion gel polymer electrolytes for lithium batteries by photopolymerization[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2022, 223: 2100407.

[45] Zhang Y, Wang J, Tan C. Fire-retardant sp^3 boron-based single ion conducting polymer electrolyte for safe, high efficiency and dendrite-free Li-metal batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 620: 118921.

[46] Zeng X, Dong L, Fu J. Enhanced interfacial stability with a novel boron-centered crosslinked hybrid polymer gel electrolytes for lithium metal batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 428: 131100.

Progress in Research of Single Ion Conductor Polymer Electrolyte

Yanni Zhang, Qian Zhang, Qi Zhang, Jinyuan Zhao, Yaping Du

(*Department of Chemistry, School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China*)

ABSTRACT: Developing a solid-state lithium battery with high energy density, longer cycle life and higher safety is one of the main goals set for the next generation battery in recent years. The traditional liquid electrolyte is flammable and easy to leak, which limits its application in lithium-ion batteries. Polymer electrolyte has higher safety performance, high machinability, high flexibility, low flammability and wide electrochemical window, which is expected to replace liquid electrolyte and has great application potential in the next generation of high energy density energy storage devices. Compared with the traditional double ion conductor polymer electrolyte (DICPEs), single-ion conductor polymer electrolyte (SIPECES) has a high ion mobility number (t_{Li+} is close to 1), which can effectively avoid the formation of concentration polarization and inhibit the growth of lithium dendrites. In this paper, the research progress of SICPEs system in recent years was summarized, and the synthesis method and molecular structure design were combed. The main challenges of the current single-ion conductor system were analyzed, and the future development directions of this field were prospected, which provided inspiration for the research of single-ion conductor for lithium-ion batteries in terms of technological innovation.

Keywords: polymer electrolyte; single ion conductor; ionic conductivity; ionic mobility number