

文章编号: 1008-9357(2025)01-0013-20

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240619002

用于锂电池的离子型聚合物合成及其性能

王怀姣, 韩善涛, 陈 茂

(复旦大学高分子科学系, 聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 离子型聚合物因其高分子链上的共价连接离子基团理化性质独特而具有重要的科研价值和前景,且在锂电池等新能源领域得到了应用。离子型单体聚合与聚合物后修饰是合成离子型聚合物的两种主要途径。本文概述了通过两类方法制备的阳离子型、阴离子型和两性离子型聚合物,及其在锂电池电解质、电极保护涂层、电极黏结剂方面的研究进展。鉴于重复结构单元、离子基团种类等因素对材料电导率、迁移数、电化学稳定性、力学强度等性能的显著影响,推动设计合成新结构离子型聚合物,深入展开结构与性能关系研究,有助于进一步研发能够满足特定应用需求的高性能材料,推动发展新一代安全高效且性能稳定的储能设备。

关键词: 离子型聚合物; 自由基聚合; 锂电池; 聚电解质; 含氟聚合物

中图分类号: O631

文献标志码: A

Synthesis and Properties of Ionic Polymers for Lithium Batteries

WANG Huaijiao, HAN Shantao, CHEN Mao

(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science,
Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Ionic polymers are characterized by the presence of ionic groups that are covalently linked on the polymer chains, and possess unique physical and chemical properties. As a distinguished class of functional materials with important scientific research value and wide range of application prospects, ionic polymers have been utilized in the field of new energy, such as lithium batteries. The polymerization of ionic monomers and the post-modification of existing polymers are two main ways to realize the synthesis of ionic polymers. This review provides a brief overview of both cationic and anionic polymers, as well as zwitterionic polymers which are prepared through these two methods, and introduces the progress of these ionic polymers made in several critical areas such as electrolytes, protective electrode coatings and electrode binders for lithium batteries. In view of the significant impacts of the nature of repeating structural units and the types of ionic groups on the performance of the ionic polymer materials, which are crucial in determining the key properties including the ionic conductivity, ion transference number, electrochemical stability, mechanical strength and compatibility, there is a growing emphasis on the design and synthesis of novel ionic polymers with unique structures as well as conducting in-depth investigations into the relationships between polymer structure and material properties, which are expected to optimize the materials with enhancing properties and functionalities for specific applications, drive the further development of high-performance ionic polymer

收稿日期: 2024-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(22171051)

作者简介: 王怀姣(2000—),女,硕士生,主要研究方向为含氟聚合物的可控合成与电化学应用。E-mail: 22210440020@m.fudan.edu.cn

通信联系人: 陈 茂, E-mail: chenmao@fudan.edu.cn

引用格式: 王怀姣,韩善涛,陈 茂.用于锂电池的离子型聚合物合成及其性能[J].功能高分子学报,2025,38(1):13-32.

Citation: WANG Huaijiao, HAN Shantao, CHEN Mao. Synthesis and Properties of Ionic Polymers for Lithium Batteries [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(1): 13-32.

materials, and contribute significantly to the advancement of new-generation energy storage devices with improved safety, efficiency and stability.

Key words: ionic polymer; radical polymerization; lithium battery; polyelectrolyte; fluoropolymer

离子型聚合物是指高分子结构单元上含有离子型官能团的一类聚合物。离子型聚合物与“导离子型”聚合物并不完全相同,“导离子型”聚合物指的是能够传导离子的聚合物,例如聚乙二醇(PEO)、含 PEO 的共聚物、氟代 PEO 及其共聚物、含氟聚合物等通过添加其他组分(如锂盐、离子液体)后也具备了导离子能力。离子型聚合物具有自组装、聚电解质效应、反聚电解质效应等独特性质^[1-4],在污水处理、海水淡化、制碱工业、电解水工业、新能源、生命医疗等领域具有重要应用价值。根据离子基团的电荷情况,离子型聚合物可被分为阳离子型聚合物(聚阳离子)、阴离子型聚合物(聚阴离子)和两性离子型聚合物(两性聚合物)^[5-8]。阳离子种类包括咪唑盐阳离子^[9-11]、吡啶盐阳离子^[12,13]、季铵盐阳离子^[14-16]、哌啶盐阳离子^[17,18]、胍盐阳离子^[19-21]等;阴离子种类包括磺酸根阴离子^[22-24]、羧酸根阴离子^[25]、磺酰亚胺盐阴离子^[26]等。离子型聚合物的合成策略主要包括两种^[27-29]:一种是离子型单体的聚合,该方法可直接获得重复单元结构明确的聚合物,需要设计离子型单体并且优化聚合反应条件;另一种是对聚合物进行离子化后修饰,该方法以电中性聚合物为原料,需要考虑后修饰的反应效率。

近年来,离子型聚合物在锂电池中的研究取得了快速发展,展现出巨大的发展潜力,被认为是下一代锂电池的关键材料^[28,30,31]。不同离子基团种类的离子型聚合物在锂电池中的特性不同,例如阳离子型聚合物具有电荷屏蔽效应,阴离子型聚合物可提供单离子导电特性,两性离子型聚合物可促进离子解离传输。离子型聚合物在锂电池中的研究包括了 3 个方面:(1)用于正负电极之间传导离子的聚合物电解质,由于聚合物电解质自身的导离子性能有限,通常需加入溶剂^[32]、离子液体^[33]、短链聚乙二醇(PEO)^[33]等添加剂来提高电导率;(2)用于电极的保护涂层,可提高电极与电解质之间的界面相容性,促进锂离子均匀分布,抑制锂枝晶生长;(3)用于电极的黏结剂,促进循环稳定性,抑制电极体积变化导致的电池失效。

离子型聚合物是新能源领域的重要材料,汇集了高分子化学与物理、材料科学和电化学等方面的知识。本文简述了用于锂电池的离子型聚合物的合成方法,及相关聚合物的结构与性能,展示其在锂电池中的潜在价值,为进一步发展新能源领域所亟需的聚合物材料提供研究思路。离子型聚合物经多年的深入探索已经积累了丰富的研究案例,本文仅对部分研究内容进行了综述,希望能为相关研究人员提供有价值的参考信息。

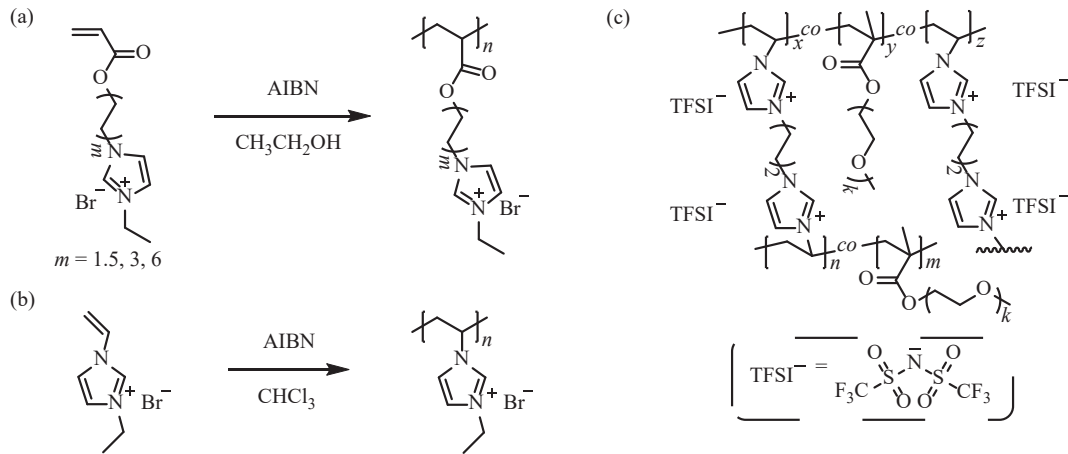
1 离子型聚合物的合成

1.1 离子型单体的聚合

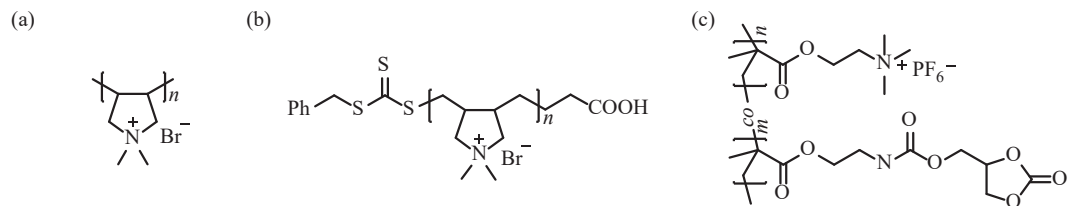
自由基聚合对离子官能团具有良好的兼容性,可聚合的单体种类较多,因此,离子型单体的自由基均聚反应、自由基共聚反应成为合成离子型聚合物的重要手段,可以通过传统热/光引发自由基聚合以及可控自由基聚合,如可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合、氮氧稳定自由基聚合(NMP)、原子转移自由基聚合(ATRP),高效制备重复单元带有离子基团的均聚物或带有一部分离子型重复单元的共聚物。

2001 年, Yoshizawa 和 Ohno^[34]合成了含有咪唑盐的丙烯酸酯类单体,以偶氮二异丁腈(AIBN)为自由基引发剂,在 60 °C 制备了一系列不同侧链长度的离子型均聚物(图 1(a))。2004 年, Mecerreyes 课题组^[35]采用 1-乙基-3-乙基咪唑溴盐为单体,通过自由基聚合制备了可溶于丙酮、2-丁酮和四氢呋喃等多种有机溶剂的咪唑盐阳离子型聚合物(图 1(b))。2021 年, Tseng 等^[36]以 AIBN 为引发剂,将甲基丙烯酸聚乙二醇酯与双咪唑盐阳离子型交联剂进行自由基共聚,制得离子型聚合物(图 1(c)),该聚合物在质量损失 5% 时的热分解温度为 273 °C,在 5% 压缩应变下的压缩模量为 0.02~0.04 MPa。

除了含咪唑盐阳离子的单体,研究者们还设计了季铵盐、吡啶盐、哌啶盐、胍盐等阳离子型单体,抗衡阴离子包括溴离子、三氟甲磺酰亚胺(FSI⁻)、双三氟甲烷磺酰亚胺(TFSI⁻)、六氟磷酸根(PF₆⁻)等。1949 年, Butler 和 Bunch^[37]以二甲基二烯丙基溴化铵为单体,通过热引发自由基聚合制备了含五元环状季铵盐阳离子型聚合物,如图 2(a)所示。2007 年, Agarwal 课题组^[38]对该单体开展了可控聚合研究,以过硫酸铵为引发剂、

图 1 自由基聚合制备咪唑盐阳离子型聚合物^[34-36]Fig. 1 Preparation of imidazolium cation-based polymers by radical polymerization^[34-36]

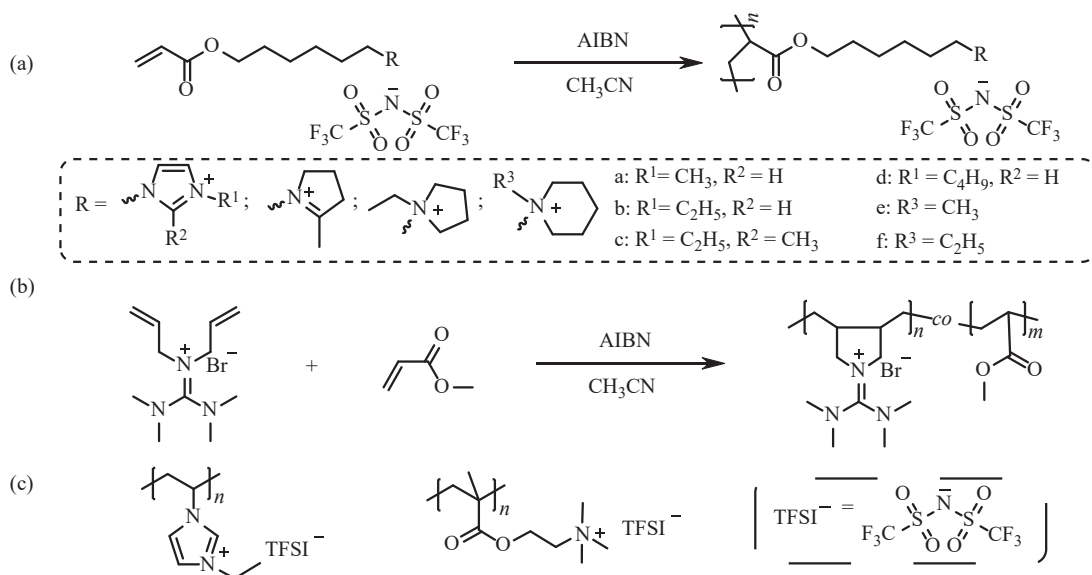
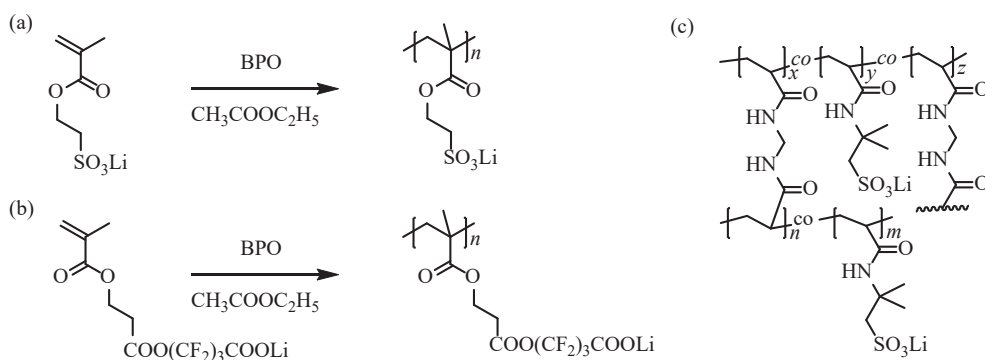
三硫代酯化合物为链转移剂, 在 60 °C 通过 RAFT 聚合制备了分子量分布(D)为 1.08~1.11, 数均分子量(M_n)为 $2.1 \times 10^3 \sim 5.1 \times 10^4$ 的离子型聚合物(图 2(b))。2022 年, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所崔光磊课题组^[39]以 AIBN 为热引发剂, 将含有环状碳酸酯的甲基丙烯酸酯类单体和含季铵盐阳离子的甲基丙烯酸酯类单体(抗衡阴离子为 PF_6^-)进行自由基共聚反应, 所得阳离子型聚合物(图 2(c))作为电池凝胶电解质具有 5 V 的耐氧化电压(30 °C)。

图 2 自由基聚合制备季铵盐阳离子型聚合物^[37-39]Fig. 2 Preparation of quaternary ammonium cation-based polymers by radical polymerization^[37-39]

2006 年, Ohno 课题组^[40]设计合成了 3 类阳离子(哌啶盐阳离子、咪唑盐阳离子、季铵盐阳离子)型丙烯酸酯类单体, 在 AIBN 引发下对这些单体进行本体聚合(图 3(a)), 相关阳离子型聚合物的热分解温度在 350 °C 附近。2012 年, 上海交通大学杨立课题组^[41]以 AIBN 为热引发剂、乙腈为溶剂, 将二烯丙基胍盐单体与丙烯酸甲酯进行自由基共聚反应(图 3(b))。通过对聚合物进行阴离子交换反应, 制备了不同抗衡阴离子的离子型聚合物, 当抗衡阴离子为 TFSI⁻时, 离子型聚合物在 50 °C 的耐氧化电压为 4.6 V。2020 年, Minami^[42]以聚(乙烯基吡咯烷酮)为分散剂, 将含咪唑盐阳离子型单体和含季铵盐的甲基丙烯酸酯类单体分别通过悬浮聚合方法制得颗粒状的聚合物(图 3(c)), 该聚合物颗粒的尺寸(1~4 μm)可调节。

在阴离子型聚合物中, 阴离子基团通常包括羧酸根、磺酸根、磺酰亚胺盐阴离子等。1984 年, Bannister 等^[43]设计了含有磺酸锂基团的甲基丙烯酸酯类单体和含有全氟烷基羧酸锂的甲基丙烯酸酯类单体。他们以过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂、乙酸乙酯为溶剂, 通过热引发自由基聚合分别制备了含磺酸锂(图 4(a))和含羧酸锂(图 4(b))的阴离子型聚合物, 研究了在 100 °C、离子电导率为 $1 \sim 4 \times 10^{-4}$ S/cm 的条件下该类型聚合物与 PEO 混合后作为电解质材料的性能。2019 年, 厦门大学赵金保课题组^[44]以过硫酸铵为引发剂, 将含磺酸锂的阴离子型单体和 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺进行自由基聚合, 得到交联的阴离子型聚合物(图 4(c)), 其重均分子量(M_w)为 $(1.30 \pm 0.35) \times 10^7$, 在 60 °C 下的电导率为 1.34×10^{-5} S/cm。

2013 年, Bouchet 等^[45]通过 NMP 制备了离子型三嵌段聚合物 PS-PEO-PS(图 5(a)), PS 段为含双磺酰亚胺阴离子的聚苯乙烯, PEO 段为聚乙二醇, 该聚合物的拉伸强度达到 10 MPa。同年, Armand 课题组^[46]以 AIBN 为引发剂、 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 制备了双磺酰亚胺阴离子取代苯乙烯与丙烯酸聚乙二醇酯的共聚物(图 5(b)), 并通过溶液浇铸法制备了聚合物电解质膜。2016 年, 华中科技大学周志彬课题组^[47]

图 3 自由基聚合制备阳离子型聚合物^[40-42]Fig. 3 Preparation of cation-based polymers by radical polymerization^[40-42]图 4 自由基聚合制备磺酸根/羧酸根阴离子型聚合物^[43, 44]Fig. 4 Preparation of sulfonate/carboxylate ion-based polymers by radical polymerization^[43, 44]

设计了阴离子离域范围更大的单体(图 5(c)),通过热引发自由基聚合制备了阴离子型均聚物($M_n = 2.0 \times 10^5$, $D = 2.21$)。周志彬课题组^[48]还设计了一种含有磺酰氟基团的双磺酰亚胺盐离子型单体(图 5(d)),通过自由基聚合合成了相关均聚物($M_n = 9.85 \times 10^4$, $D = 1.40$)。2023 年, Xin 课题组^[49]制备了交联度在 90%~95% 的凝胶电解质,电解质由含磺酰亚胺阴离子的丙烯酸酯类单体、丙烯酸乙酯单体与交联剂二丙烯酸乙二醇酯共聚获得(图 5(e)),电解质在 30 °C 的电导率为 7.4×10^{-5} S/cm。

2016 年, Gerbaldi 课题组^[50]合成了甲基丙烯酸聚乙二醇酯作为大分子链转移剂,以含磺酰亚胺阴离子的甲基丙烯酸酯作为扩链反应单体,通过 RAFT 聚合制备了嵌段序列结构的离子型聚合物(图 6(a)),其 $M_n = 4.0 \times 10^4$, $D = 1.55$ 。2018 年, Matyjaszewski 课题组^[51]利用炔烃与叠氮化物的铜催化点击反应,合成了含磺酰亚胺锂的甲基丙烯酸酯类单体,以苯基吩噻嗪为光催化剂,通过光调控 ATRP 制备了不同聚合度的均聚物(图 6(b))。2023 年,本课题组^[52]开发了 *N*-酰基磺酰亚胺锂盐单体,通过光催化 RAFT 共聚反应合成了该单体与烯基醚的交替序列共聚物(图 6(c)),其 $M_n = 4.4 \times 10^3 \sim 2.00 \times 10^4$, $D = 1.1 \sim 1.2$,研究表明光照聚合的温和反应条件有助于获得结构明确的该类共聚物。

2000 年, Watanabe 课题组^[53]通过双三甲基硅基胺基锂和 2-(氟磺酰基)二氟乙酰基氟化物的缩聚反应,制备了主链含有磺酰亚胺盐的阴离子型聚合物(图 7(a)),其 $M_n = 4.70 \times 10^5$ 。该聚合物与双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)的结构相似,与聚醚具有较好的相容性。2021 年, Johnson 团队^[54]在图 5(a)阴离子型单体的结构基础上进行创新,利用环辛烯作为开环易位聚合的反应官能团,并在苯环引入强电负性的氟原子,通过第二代 Grubbs 催化剂合成了阴离子型聚合物(图 7(b)),研究了不同取代基对电化学稳定性及电导率的影响。

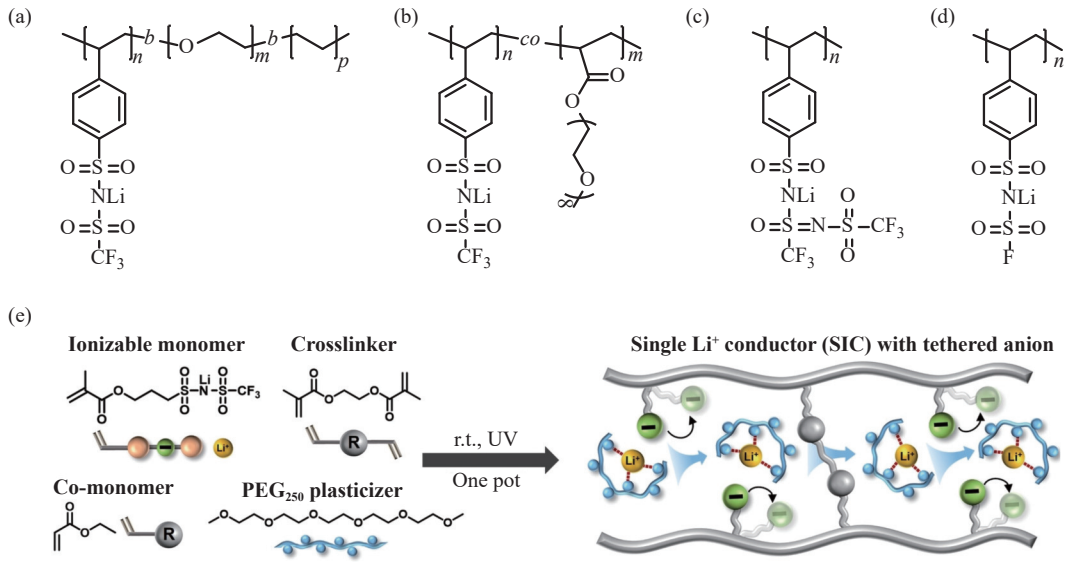


图 5 自由基聚合制备磺酰亚胺盐阴离子型聚合物^[45-49]

Fig. 5 Preparation of sulfimide-based anionic polymers by radical polymerization^[45-49]

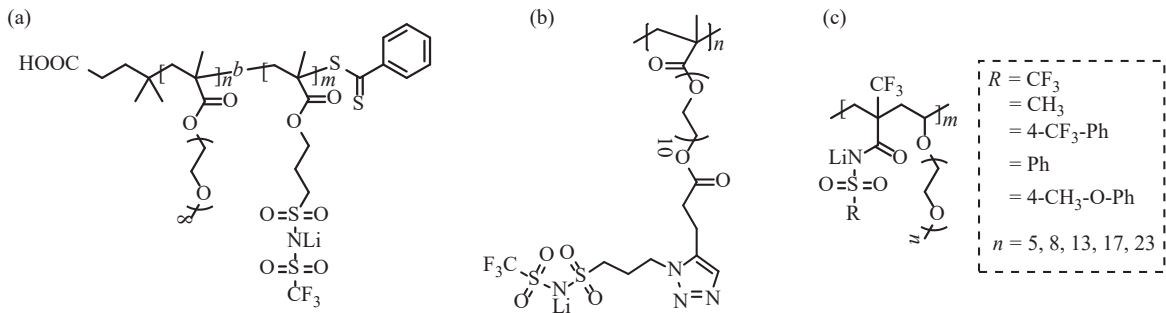


图 6 可控自由基聚合制备磺酰亚胺盐阴离子型聚合物^[50-52]

Fig. 6 Preparation of sulfimide-based anionic polymers by controlled radical polymerization^[50-52]

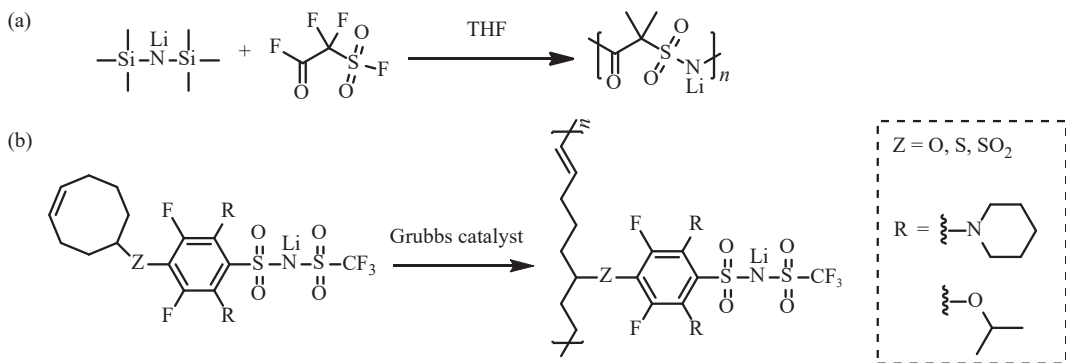


图 7 制备磺酰亚胺盐阴离子型聚合物^[53, 54]

Fig. 7 Preparation of sulfimide-based anionic polymers^[53, 54]

在两性离子型聚合物中, 阴离子和阳离子基团均被共价连接在聚合物上。2022 年, 新疆大学郭凤娇课题组^[55]以过硫酸铵为引发剂、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 将含有季铵盐阳离子以及磺酸根阴离子的甲基丙烯酸酯单体和丙烯酸在 60 °C 反应得到了外观透明的共聚物(图 8(a)), 该共聚物具有一定的柔韧性, 可拉伸、扭曲和压缩。2023 年, 南京邮电大学赖文勇课题组^[56]以含有季铵盐阳离子和羧酸根阴离子的丙酸酯类单体、2-丙烯酸-2-甲氧基乙酯、丙烯酰胺为共聚单体组合, 在紫外光照射下进行自由基共聚, 合成了两性离子型聚合物(图 8(b))。该聚合物与离子液体混合可得到具有拉伸性、自修复性的电解质材料, 离子电导率最

高可达到 $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$), 电化学稳定性达到 5 V 。阴离子型单体与阳离子型单体共聚也被用于制备两性离子型聚合物, 例如, Skouri 等^[57] 以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酰胺为单体组合, 通过乳液聚合制备了三元共聚物(图 8(c))。

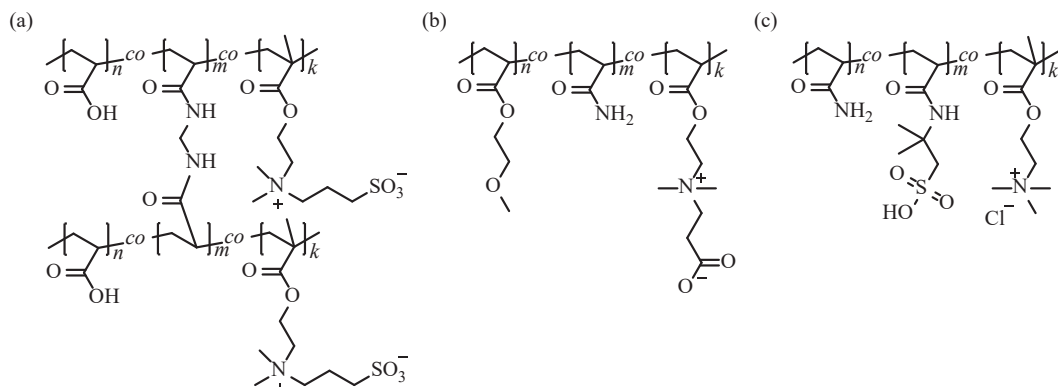


图 8 通过自由基聚合制备的两性离子型聚合物的化学结构^[55-57]

Fig. 8 Chemical structures of zwitterionic polymers prepared by radical polymerization^[55-57]

1.2 聚合物后修饰

对电中性聚合物进行离子化后修饰也是获得离子型聚合物的重要方法。2009 年中国科学院大学张锁江课题组^[58] 以氯甲基聚苯乙烯为原料, 经两步后修饰反应制备得到羟基官能化的咪唑阳离子型聚苯乙烯(图 9(a)), 该离子型聚合物呈现颗粒状, 尺寸为微米级。2011 年, Garcia 课题组^[59] 利用溴乙烷对苯乙烯与 2-乙烯基吡啶的嵌段共聚物进行改性(图 9(b)), 制备了含吡啶盐阳离子的嵌段聚合物, 并利用原子力显微镜观察到了离子型聚合物薄膜的微相分离行为。2013 年, 武汉大学庄林课题组^[60] 对聚砜进行改性, 在聚合物主链的苯环上引入氯甲基基团, 该基团与三甲胺反应产生季铵盐基团(图 9(c)), 核磁共振氢谱结果表明季铵盐基团修饰比例为 $46\% \sim 62\%$ 。2023 年, 湖北大学黎明课题组^[61] 利用聚对三苯基奎宁与碘甲烷的季铵化反应, 制备了 *N*-甲基奎宁阳离子型聚合物(图 9(d)), 聚合物薄膜的抗拉强度可达 41.5 MPa , 在干燥状态下断裂伸长率达到 50% 。

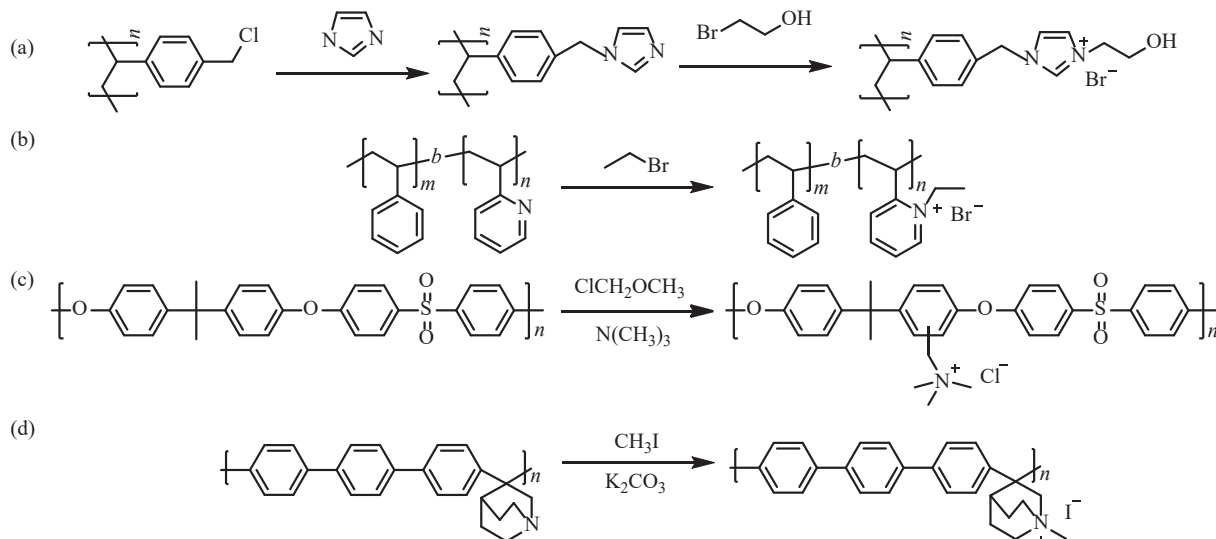


图 9 通过后修饰方法制备阳离子型聚合物^[58-61]

Fig. 9 Preparation of cationic polymers by post-modification^[58-61]

2023 年, 本课题组^[62] 对全氟烯基醚与烯基醚的共聚物进行后修饰, 制备了富含季磷盐阳离子的含氟聚合物(图 10), 全氟烯基醚单元与季磷盐阳离子单元呈交替序列分布(两单体的竞聚率均接近 0), 后修饰的反应效率大于 90% , 该阳离子型含氟聚合物数均分子量为 $7.4 \times 10^3 \sim 1.4 \times 10^4$, D 为 $1.1 \sim 1.3$ 。

受 Nafion 合成启发, Ivanchev 等^[63] 制备了四氟乙烯和全氟(4-甲基-3,6-二氧杂-7-辛烯)磺酰氟的共聚物(图 11(a)), 聚合物中的磺酰氟基团经碱性水解和酸化处理最终转变为磺酸基团。理论上, 磺酸基取代的全

氟烯基醚单体(例如: 全氟(4-甲基-3,6-二氧杂-7-辛烯)磺酸)可通过直接共聚合得到导质子型聚合物, 但考虑到单体稳定性、溶解性等多方面因素, 工业界一般选择聚合物后修饰的方法得到全氟磺酸聚合物(如 Nafion)。2013 年, 复旦大学吴宇平课题组^[64]利用聚乙烯醇与硼酸制备了硼酸官能化的聚合物, 将其与草酸和碳酸锂反应, 制备了含硼酸锂的离子型聚合物(图 11(b))。该聚合物与质量分数 20% 的碳酸丙烯酯混合后, 室温离子电导率为 6.1×10^{-6} S/cm。2019 年, Kim 课题组^[65]通过两步后修饰反应将乙烯与丙烯酸的共聚物转化为含磺酰亚胺阴离子的离子型聚合物(图 11(c)), 该聚合物具有 0.91 的锂离子迁移数以及 5.8×10^{-4} S/cm 的电导率 (25 °C)。

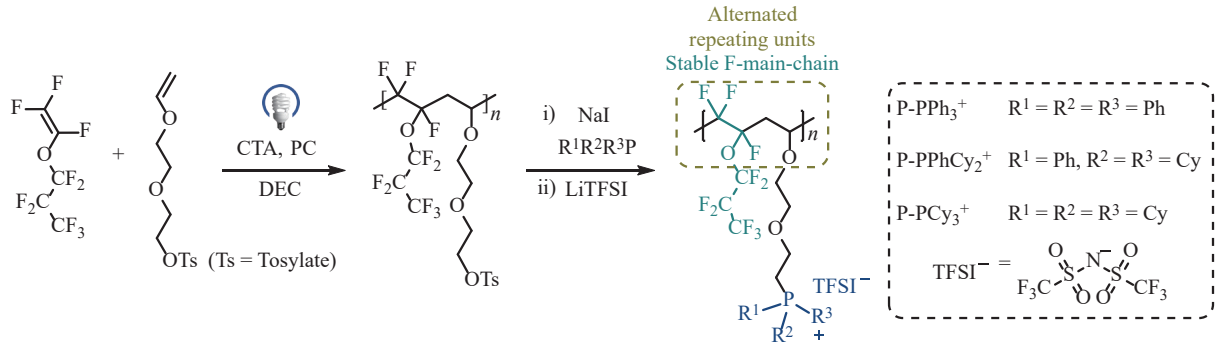


图 10 通过后修饰方法制备季磷盐阳离子型聚合物^[62]

Fig. 10 Preparation of phosphonium-based cationic polymers by post-modification^[62]

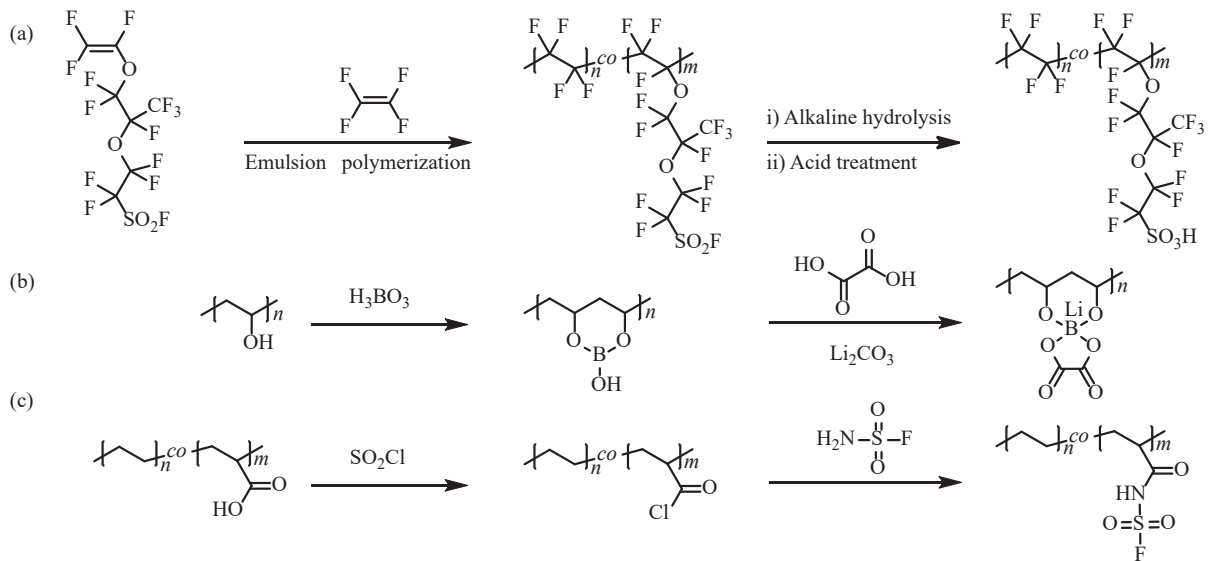


图 11 通过后修饰方法制备阴离子型聚合物^[63-65]

Fig. 11 Preparation of anionic polymers by post-modification^[63-65]

2001 年, Siska 等^[66]利用聚甲基硅氧烷与碳碳双键的加成反应, 在聚合物侧链同时引入了短链聚乙二醇和三氟甲磺酰亚胺基团。随后, 通过将该聚合物与氢化锂反应, 合成了磺酰亚胺锂阴离子型聚合物(图 12(a)), 该离子型聚合物的玻璃化转变温度为 -67 °C。2016 年, 中国地质大学孙玉宝和程寒松课题组^[67]利用氨基与马来酸酐之间的反应, 将 4-氨基-4'-三氟甲基双(苯磺酰基)亚胺接枝到(乙烯-马来酸酐)交替共聚物的侧链上, 引入了磺酰亚胺盐阴离子, 后修饰效率为 50%。该聚合物与氢氧化锂反应(图 12(b))得到了阳离子为锂离子的聚合物($M_w = 5.0 \times 10^5$)。该离子聚合物用于凝胶电解质时离子电导率为 1×10^{-4} S/cm (25 °C), 拉伸强度为 15.5 MPa。2024 年, 佛山仙湖实验室唐浩林课题组^[68]利用全氟磺酰基树脂中的磺酰基与磺酰亚胺之间的反应, 制备得到含磺酰亚胺阴离子侧链的全氟聚合物(图 12(c)), 该聚合物的拉伸强度可达 10 MPa。

2018 年, 浙江大学张庆华课题组^[69]将短链聚乙二醇和 *N,N*-二甲基丙胺接枝到聚甲基硅氧烷上, 然后再使其与 1,3-丙烷磺酸进行内酯反应, 得到了含有季铵盐阳离子与磺酸根阴离子的两性离子型聚合物

(图 13(a))。2022 年, Segalman 课题组^[70]通过 RAFT 聚合制备了 *N*-丙烯酰氧基琥珀酰亚胺的均聚物, 该聚合物与 *N*-(3-氨基丙基)咪唑反应生成了咪唑官能团修饰的聚合物。随后, 他们对咪唑基团进行后修饰得到了带有咪唑盐阳离子与磺酰亚胺盐阴离子的两性离子型聚合物(图 13(b))。类似地, 研究者利用聚合物后修饰方法还合成了连有季铵盐阳离子以及磺酰亚胺盐阴离子的两性离子型聚合物, 研究了离子类型对聚合物电导率以及锂离子迁移数的影响。

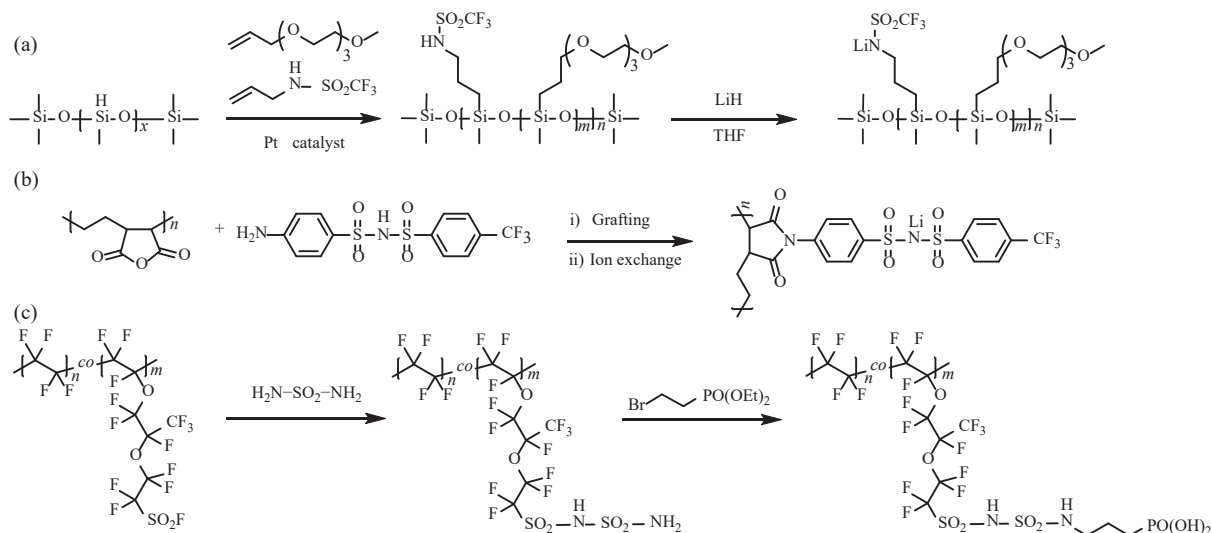


图 12 通过后修饰方法制备磺酰亚胺盐阴离子型聚合物^[66-68]

Fig. 12 Preparation of sulfimide-based anionic polymers by post-modification^[66-68]

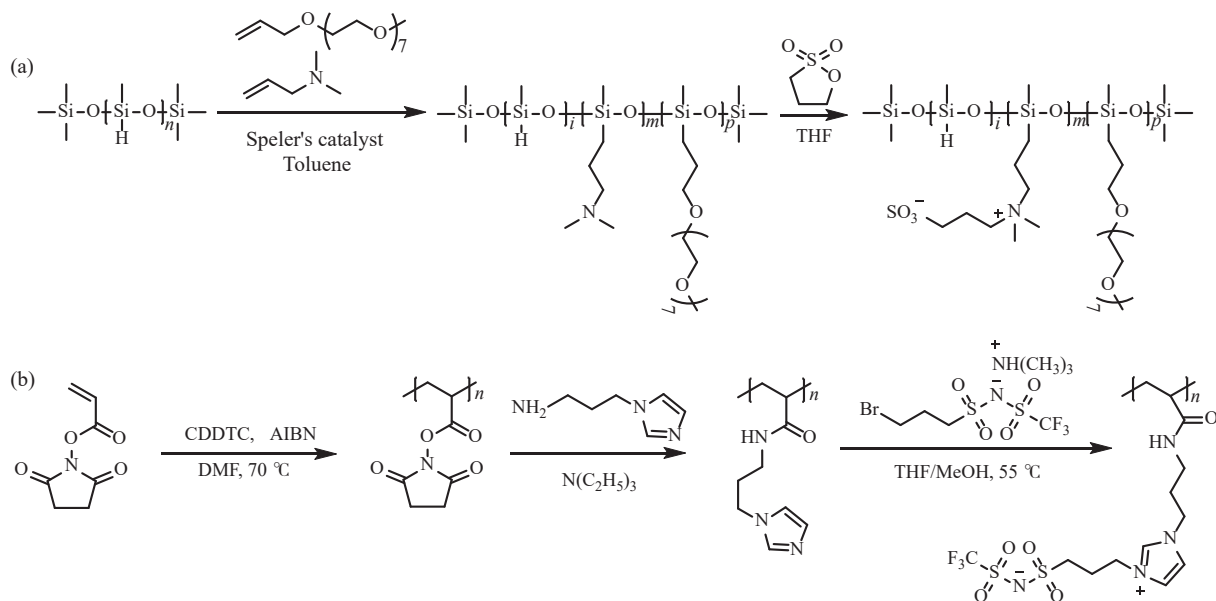


图 13 通过后修饰方法制备两性离子型聚合物^[69, 70]

Fig. 13 Preparation of zwitterionic polymers by post-modification^[69, 70]

利用离子型单体聚合可制备重复单元均含有离子基团的聚合物, 亦可通过改变离子型单体的用量制备离子基团含量可调的共聚物。同时, 可通过共轭单体骨架(如苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等)、聚合物序列结构(均聚、无规、嵌段)对聚合物的基础性能进行调节。与离子型单体聚合的方法相比, 聚合物后修饰能够直接以简单易得的聚合物为原料, 通过合理的化学反应引入不同离子基团。然而, 大多数后修饰的研究侧重于离子型聚合物的性能, 缺乏对后修饰反应的表征与探讨, 例如被成功后修饰的重复单元比例、聚合物主链是否断裂、后修饰产率等, 导致产物的结构与性能的关系并不十分明确, 为展开后续研究或生产带来了一定的不便^[28]。

2 离子型聚合物在锂电池中的性能研究

2.1 阳离子型聚合物在锂电池中的性能研究

2019年, Forsyth 课题组^[71]通过筛选聚二甲基二烯丙基铵(抗衡阴离子为FSI⁻)和LiFSI的比例, 制备了高盐浓度聚合物电解质, 发现锂盐浓度的增加导致电导率先增加后降低, 并通过理论计算辅助研究了阴离子和锂离子、聚合物阳离子共配位对锂离子迁移的影响(图14(a))。在锂盐摩尔分数为60%、无增塑剂或溶剂的条件下(80℃), 该电解质的离子电导率达到了 0.7×10^{-4} S/cm(图14(b)), 离子迁移数为0.56。在0.1 mA/cm²电流密度下, Li||Li对称电池的过电位小于50 mV(80℃); 在1/15 C倍率下, Li||LiFePO₄全电池(面容量为1.11 mA·h/cm²)的放电容量保持在158 mA·h/g, 30次循环后库仑效率为99.9%(80℃); 在50次循环后, Li||NMC622电池(正极材料的涂覆面密度为8.8 mg/cm²)保持了99.9%的库仑效率和127 mA·h/g的放电容量(80℃)。2023年, 东华大学武培怡课题组^[72]将4-丙烯酰吗啉单体、1-乙烯基-3-乙基咪唑盐单体(抗衡阴离子为TFSI⁻)与LiFSI混合后进行共聚合反应, 制备了凝胶电解质(图14(c)), 通过改变锂盐和单体比例调节了电解质的力学性能和离子传导性能。Li||LFP全电池在25℃达到了124 mA·h/g的比容量(倍率为1C), Li||Li对称电池在0.3 mA/cm²电流密度运行了超过1200 h。2023年, Bao研究团队^[73]报道了由双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、乙二醇二甲醚和含有吡咯盐阳离子的聚硅氧烷组成的聚合物电解质(图14(d)), 该电解质的室温离子电导率为1.6 mS/cm, 工作温度为25~100℃。在室温静置100 h后, Li||Li对称电池的界面阻抗几乎保持不变, 在25℃稳定循环超过650 h, 电流密度为2 mA/cm²(图14(e))。

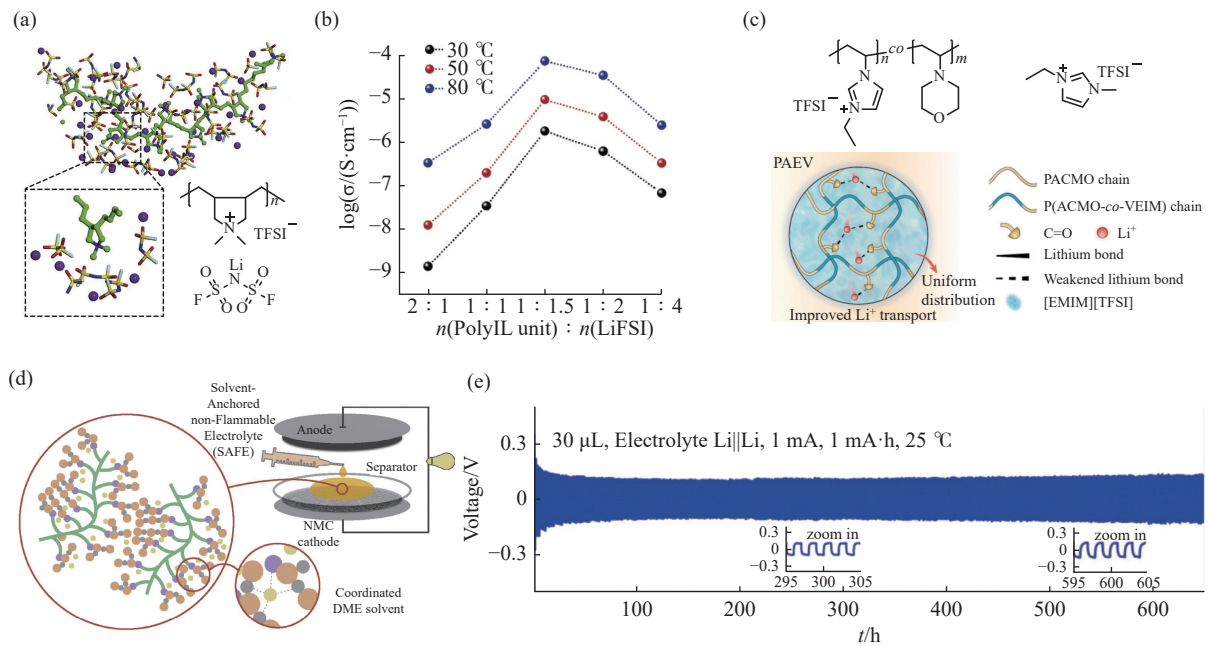
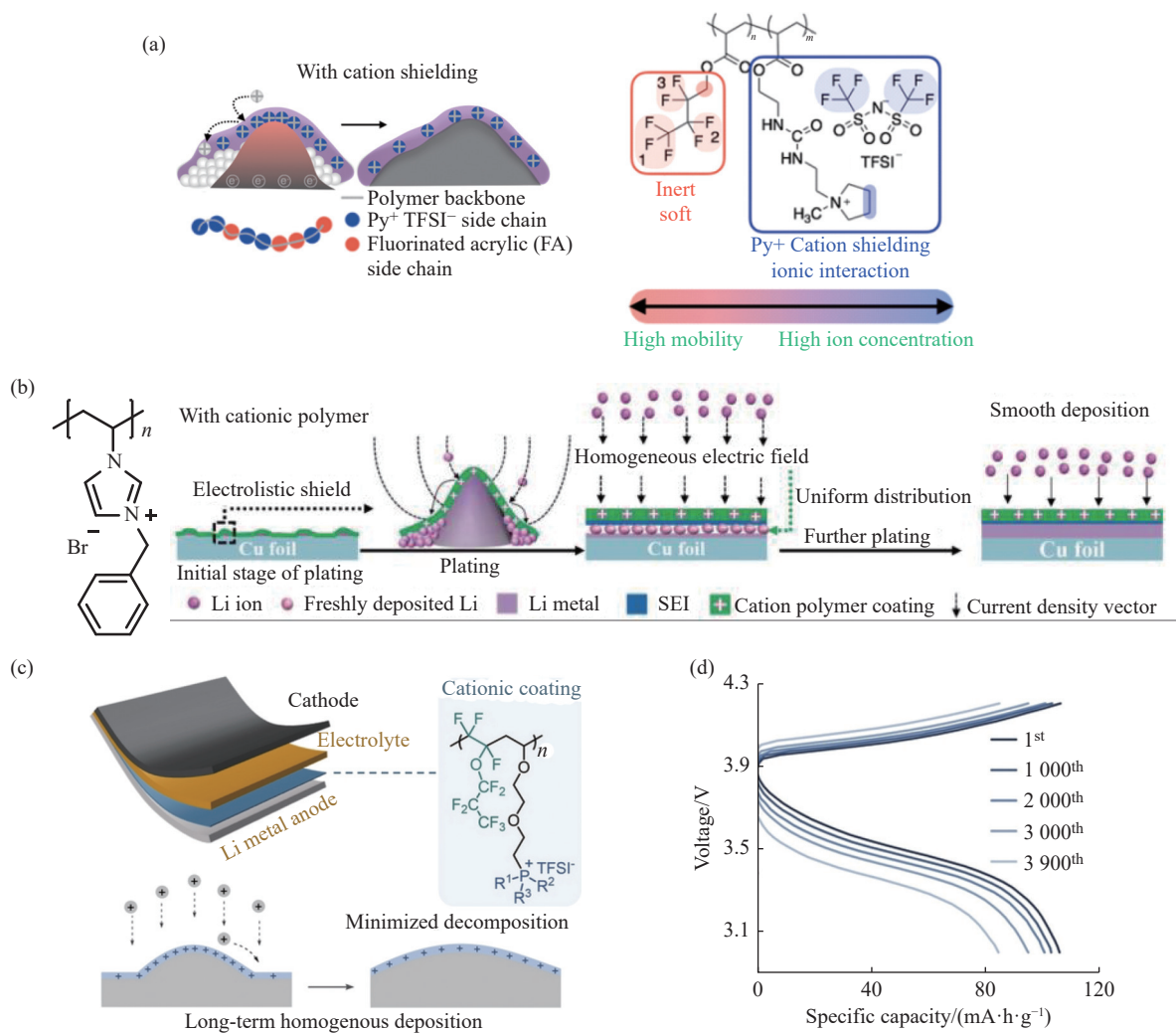


图14 用于电池电解质的阳离子型聚合物^[71-73]

Fig. 14 Cationic polymers for battery electrolyte^[71-73]

当阳离子型聚合物被用于电极保护涂层时, 有助于在充电过程中抑制电极表面凸起处的电荷密度过大(抑制“尖端效应”)^[74]。2020年, Bao团队^[75]合成了含有吡咯阳离子与多氟烷基的丙烯酸酯类共聚物(图15(a)), 该聚合物的还原电位(-3.16 V vs 标准氢电极)低于Li/Li⁺的还原电位(-3.04 V vs 标准氢电极), Li||Li对称电池能够在室温稳定循环超过500 h(电流密度为2 mA/cm²)。2022年, 西安交通大学宋江选课题组^[76]制备了含有1-苄基-3-乙基咪唑溴盐单元的阳离子型聚合物(图15(b))作为Cu负极保护涂层, Li||Cu电池在室温下循环100圈的平均库仑效率为99.4%(电解质用量为8.75 μL·mA/h, 面容量为8 mA·h/cm²), Li||NMC811软包电池的能量密度可达到419 W·h/kg。本课题组^[62]开发了一系列含有季磷盐阳离子与全氟烷基醚重复单元的交替序列共聚物(图15(c)), 该新结构含氟聚合物的在锂金属负极的电化学稳定性最优达到-3.25 V(vs 标准氢电极)、抗液体电解质溶解的性能突出、力学强度可调, Li||NMC622电池在10 C倍率下经过3900圈充放电循环后容量保持率仍在80%以上(30℃, 图15(d)), 为锂金属负极提供了长效保护。

图 15 用于电极保护涂层的阳离子型聚合物^[62, 75, 76]Fig. 15 Cationic polymers for protective electrode coating^[62, 75, 76]

阳离子型聚合物也被用于发展新型电极黏结剂材料。2015年, Yuan 课题组^[77]通过自由基聚合合成了含噻唑盐阳离子的均聚物, 研究了抗衡阴离子对其性能的影响, 发现当抗衡阴离子为 TFSI⁻时, 能够较好地黏结导电乙炔黑颗粒与 LFP 粉末(图 16(a)), Li||LFP 电池在室温下第 6 圈时的放电比容量达到 140 mA·h/g(图 16(b)), 当循环至第 100 圈时放电比容量保持基本不变(图 16(c)), 倍率为 1 C。2018年, Guterman 课题组^[78]合成了含咪唑盐的阳离子型聚合物用于锂硫电池的电极黏结剂, 该聚合物有助于硫化物在正极材料中均匀分布(图 16(d)), 限制多硫化物穿梭, Li-S 电池在 0.2 C 倍率下可稳定循环 500 圈(图 16(e)), 最高放电容量可达 1015 mA·h/g(图 16(f))。

2.2 阴离子型聚合物在锂电池中的性能研究

当阴离子型聚合物作为电解质材料时, 可以通过增加聚合物上柔性链长度, 设计阴离子型单体与柔性链单体共聚, 或调整聚合物序列结构的方法来提高电导率。另外, 刚性基团的引入虽能增强电解质的力学性能, 但通常伴随着电导率的下降, 因此在实际应用中需要平衡电导率与力学性能的关系。

阴离子型聚合物的阴离子基团与聚合物链共价相连, 该类材料的锂离子迁移数最高可接近 1, 在锂电池中的一个重要用途是用于聚合物电解质, 在相关研究中也称为单离子导电聚合物电解质^[79]。2013年, Bouchet 等^[45]利用氮氧稳定自由基聚合方法合成了三嵌段聚合物(图 5(a)), 在 60 °C 时离子电导率为 1.3×10^{-5} S/cm, 离子迁移数为 0.85。当直接用于全固态聚合物电解质时, 实现了锂金属电池在 80 °C 下的稳定充放电循环, 充放电倍率从 0.07 C 增加至 2 C 时的放电比容量保持在 140 mA·h/g(图 17(a), 正极材料为 LiFePO₄(LFP))。2016年, 华中科技大学周志彬课题组^[47]通过热引发自由基聚合方法合成了阴离子离域范

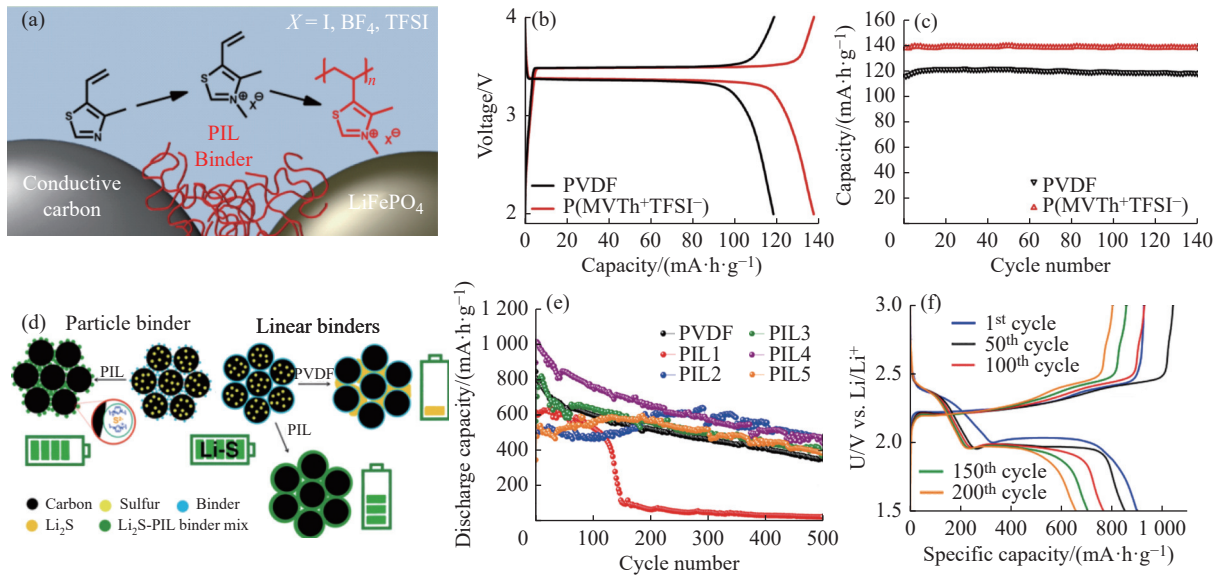


图 16 用于电极黏结剂的阳离子型聚合物^[77, 78]

Fig. 16 Cationic polymers for electrode binder^[77, 78]

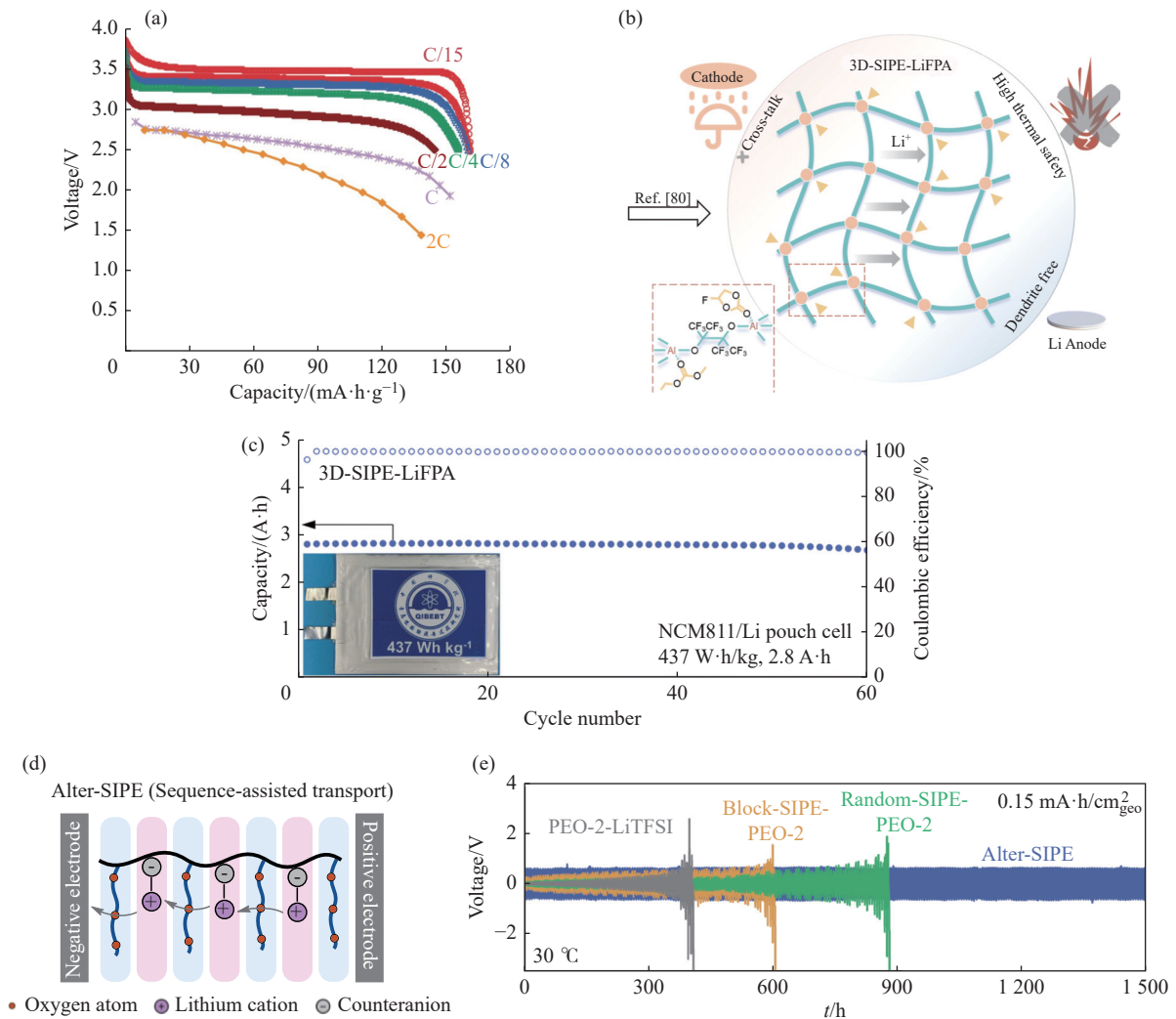


图 17 用于电池电解质的阴离子型聚合物^[45, 52, 80]

Fig. 17 Anionic polymers for battery electrolyte^[45, 52, 80]

围更大的离子型聚合物(图 5(c)), 当该聚合物与 PEO 混合用作电解质时, 在 90 °C 离子电导率为 1.3×10^{-4} S/cm, 60 °C 下离子迁移数为 0.91。2023 年, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所崔光磊课题组^[80] 将全氟频哪醇铝酸锂单体在负极材料上进行开环反应(图 17(b)), 原位制备了单离子导电聚合物电解质, 进行了 Li||LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NMC811) 扣式电池(容量密度为 3.7 mA·h/cm², 236 次循环后容量保持率为 80.8%) 和软包电池(图 17(c)), 电解质含量 2 g·A/h, 能量密度为 437 W·h/kg, 60 次循环后容量保持率为 95.4%) 的循环实验(30 °C)。2023 年, 本课题组^[52] 利用单离子导电的交替序列含氟共聚物(图 6(c)) 研究了序列结构对锂离子迁移的影响, 提出了序列结构促进离子传导的新机制(图 17(d))。当该材料被用于全固态聚合物电解质时, 在 30 °C 达到了 4.2×10^{-5} S/cm 的离子电导率, 实现了 1500 h 的稳定锂剥离/沉积循环实验(图 17(e)), Li||LFP 全电池在 40 圈充放电循环后容量保持率为 92%。

近年来, 阴离子型聚合物在锂电池的电极保护涂层中展现了突出的应用潜力。2019 年, 美国斯坦福大学 Bao 研究团队^[81] 设计了四面体结构的 Al(OR)₄⁻ 阴离子为中心来连接氟醚链(图 18(a)), 通过 Al-O 键构建了动态交联聚合物网络, 该氟醚链网络有助于阻挡液体电解质渗透、减少锂金属和电解质之间的副反应。使用该保护层材料后, 电池保持了较低的界面阻抗和锂沉积过电位, Li||NMC532 电池在 25 °C 实现了 160 圈的稳定充放电循环(倍率为 0.5 C), 平均库仑效率(CE) 大于 99.6%(图 18(b))。2022 年, 北京化工大学曹鹏飞课题组^[82] 以含有磺酰亚胺盐阴离子基团的苯乙烯和甲基丙烯酸聚乙二醇酯为单体组合、六亚甲基二异氰酸酯为交联剂(图 18(c)), 合成了一种用于聚合物电解质和锂金属负极之间的共价交联型保护层。该保护层拉伸强度为 2.7 MPa, 锂离子迁移数达到 0.79, 固态 Li||Li 对称电池可在 3 mA/cm² 电流密度下稳定循环 6000 h (25 °C), 组装的软包电池在弯折卷曲状态下仍能正常工作(图 18(d))。

当阴离子聚合物用于黏结剂时, 有助于将锂离子快速转移至电极材料的活性物质处, 为解决快充快放时的锂离子空缺问题提供了有效方法^[83]。2013 年, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所薛立新课题组^[84] 合成了一种聚全氟磺酰亚胺锂结构的阴离子型聚合物(图 19(a)), 当该聚合物与聚偏氟乙烯混合后被用于锂离子电池的正极黏结剂时, 有助于减弱电池极化现象、降低界面电阻, Li||LFP 电池在 4 C 倍率下放电容量达到 100 mA·h/g (25 °C, 图 19(b)), 电池在 2 C 倍率下的能量密度为 379 mW·h/g (20 °C, 图 19(c))。2020 年, 中国科学院化学研究所郭玉国课题组^[85] 在碳包覆的微米级 SiO_x 颗粒表面覆盖了聚丙烯酸锂作为黏结剂, 并嵌入了导电碳纳米管(图 19(d)), 该结构设计能够为充放电过程提供均匀的 Li⁺ 传输通道, 锂离子电池在室温下循环 500 圈后放电容量保持在 836 mA·h/g (图 19(e))。

当阴离子型聚合物作为电极涂层或黏结剂应用时, 聚合物的稳定性至关重要, 需要选择合适的离子类型, 如具有强耐还原性的磷阳离子等。在液体电解质环境中, 聚合物还需要一定的耐溶剂性, 可以通过引入氟原子或设计交联网络结构等方式实现这一目标。

2.3 两性离子型聚合物在锂电池中的性能研究

2018 年, Panzer 课题组^[86] 制备了含有咪唑盐与季铵盐阳离子、磺酸根与磷酸根阴离子的线形聚合物(图 20(a)), 当该两性离子型聚合物与锂盐、离子液体混合(聚合物的质量分数为 12.5%) 形成凝胶电解质后, 室温电导率达到 1.1 mS/cm、压缩弹性模量达到 14.3 MPa。该凝胶电解质与锂金属形成了稳定的界面层, Li||NMC532 电池能够在 0.1~2 C 倍率稳定循环(图 20(b)), 在 1 C 恒定倍率循环 105 圈后的容量保持率为 84.4%(图 20(c))。2024 年, 南京邮电大学赖文勇课题组^[87] 制备了含有季铵盐阳离子和羧酸根阴离子的交联聚合物网络(图 20(d)), 化学交联和氢键作用为凝胶电解质材料提供了力学性能, 拉伸断裂伸长率为 161%。Li||Li 电池在 30 °C 稳定循环了 5500 h(图 20(e)), 电流密度为 0.1 mA/h, 极化电压为 -0.2~0.2 V(图 20(f)); Li||LFP 电池在 30 °C 循环 320 圈后的容量衰减 1.4%(倍率为 0.1 C), 平均库仑效率达 99.9%。

2021 年, 北京化工大学于乐课题组^[88] 合成了含有季铵盐阳离子和磺酸根阴离子、季铵盐阳离子和磷酸根阴离子的两种聚合物, 通过共混方式制备了用于保护锂金属负极的涂层材料(图 21(a)), Li||LFP 电池可在 0.5~4 C 倍率稳定循环, Li||Cu 电池在电流密度 0.5 mA/cm²、面容量 1 mA·h/cm² 的条件下循环 300 圈后, 平均库仑效率为 99.2%(图 21(b))。2022 年, 华南师范大学廖友好课题组^[89] 通过原位聚合在锂金属负极上制备了聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸-甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱) 保护层, 作者认为羧酸根和磺酸根基团有助于提供锂离子传输通道(图 21(c)), Li||LiCoO₂ 电池以 1 C 的倍率在 100 次循环后仍保持 151 mA·h/g 的比容量, 容量保持率为 95.6%(图 21(d))。

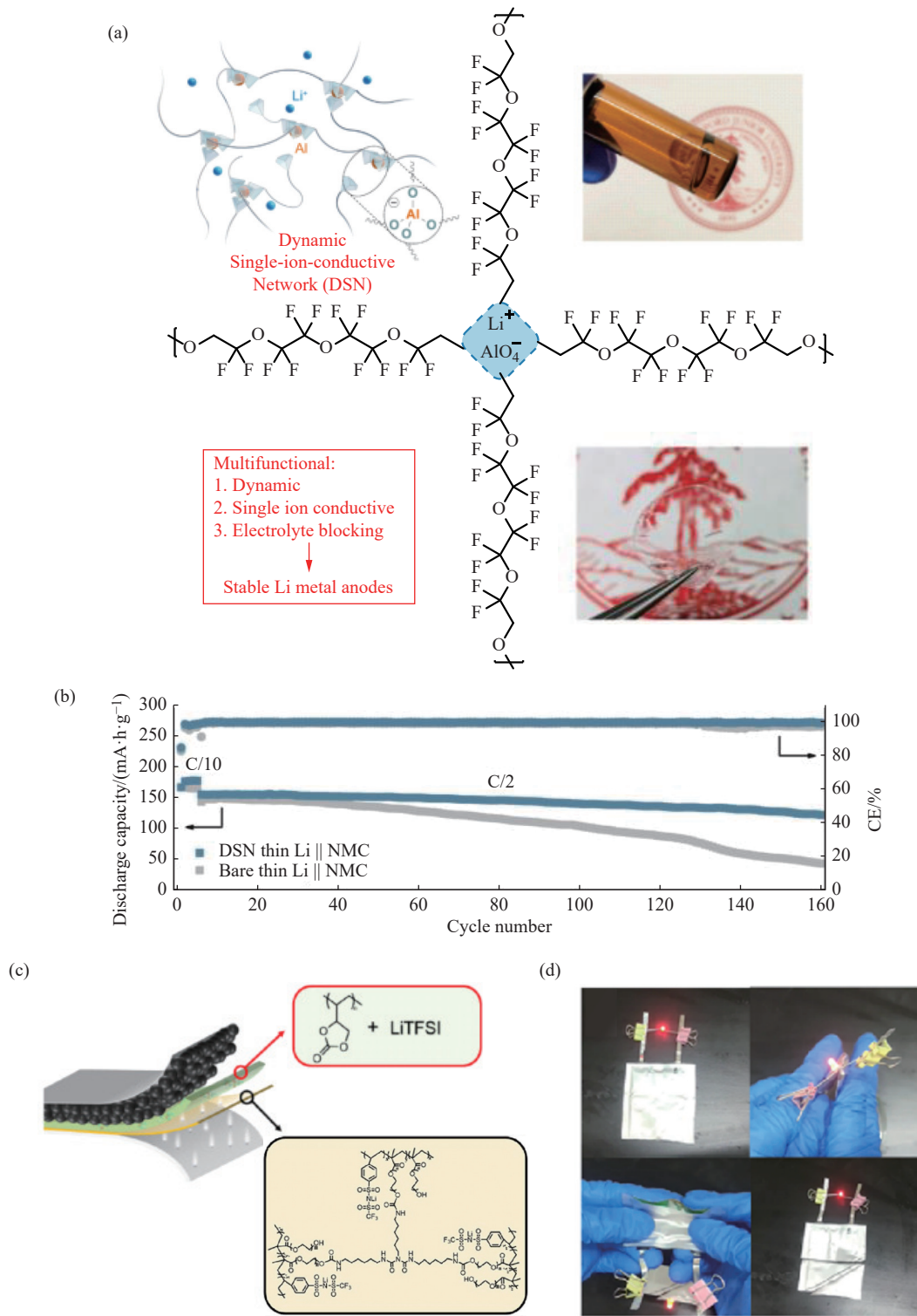
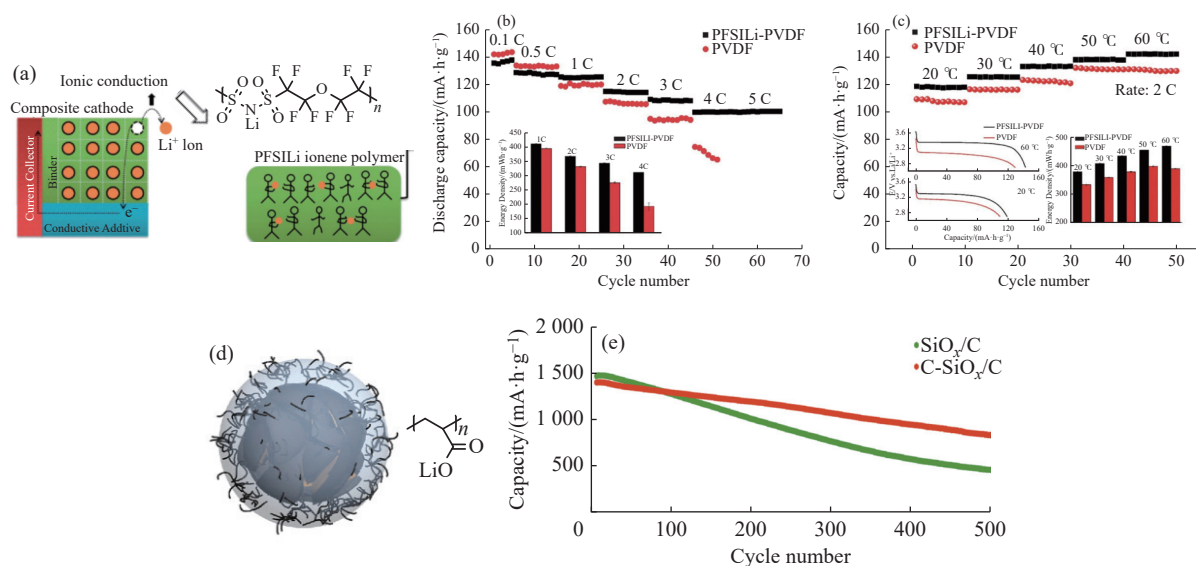
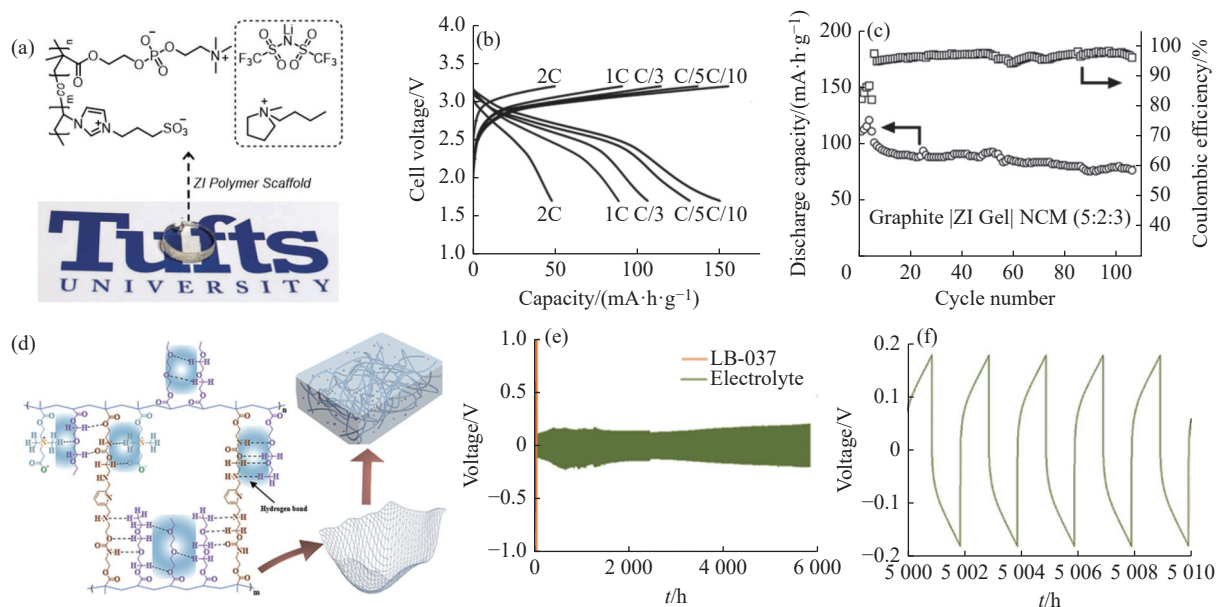


图 18 用于电极保护涂层的阴离子型聚合物^[81, 82]

Fig. 18 Anionic polymers for protective electrode coating^[81, 82]

2021年, 东华大学焦玉聪课题组^[90]制备了附着于 Nafion 电池隔膜的两性离子型聚合物, 该聚合物含咪唑盐阳离子和磺酸根阴离子片段, 他们认为该两性离子隔膜有助于促进锂盐快速解离、限制阴离子迁移(图 22(a))、抑制枝晶生长, Li||Li 对称电池在 3 mA/cm² 的电流密度下稳定循环了 1200 h(图 22(b))。2024年, 中山大学张艺课题组^[91]将两性离子型聚合物接枝到聚酰亚胺隔膜上, 制备了两性聚酰亚胺(图 22(c)), 保持了聚酰亚胺的良好尺寸稳定性、耐高温性和阻燃性, Li||LiCoO₂ 电池在室温 5 C 倍率下比容量为 139.5 mA·h/g,

图 19 用于电极黏结剂的阴离子型聚合物^[84, 85]Fig. 19 Anionic polymers for electrode binder^[84, 85]图 20 用于电池电解质的两性离子型聚合物^[86, 87]Fig. 20 Zwitterionic polymers for battery electrolyte^[86, 87]

在室温 1 C 倍率下循环 100 圈后的放电容量保持在 138.9 mA·h/g(图 22(d))。

离子型聚合物在锂电池领域展现出了广阔的应用潜力。当离子型聚合物用作锂电池中电解质或黏结剂等不同的结构部分时,其性能参数对电池的整体功效有着显著的影响,部分性能参数汇总在表 1 中。当离子型聚合物作为电解质材料时,电导率、离子迁移数、电化学稳定性以及力学性能是影响电池性能的关键因素。高的电导率可提升电池充放电倍率以及放电容量;高离子迁移数有助于减小电池浓差极化从而增强循环稳定性;电化学稳定性关系到充电电压从而影响电池容量;力学性能主要影响电极与电解质之间的界面稳定性(如抑制锂枝晶生长)。离子型聚合物在用作电极保护层以及电极黏结剂时,可有效缓解在充放电循环过程中电极体积变化带来的不利影响。除了电导率、离子迁移数等参数之外还需要考虑聚合物溶解性、黏附性,聚合物不能溶解在电解液中以确保涂层或黏结剂的完整性,且良好的黏附性可以确保电池在循环过程中保持性能稳定。

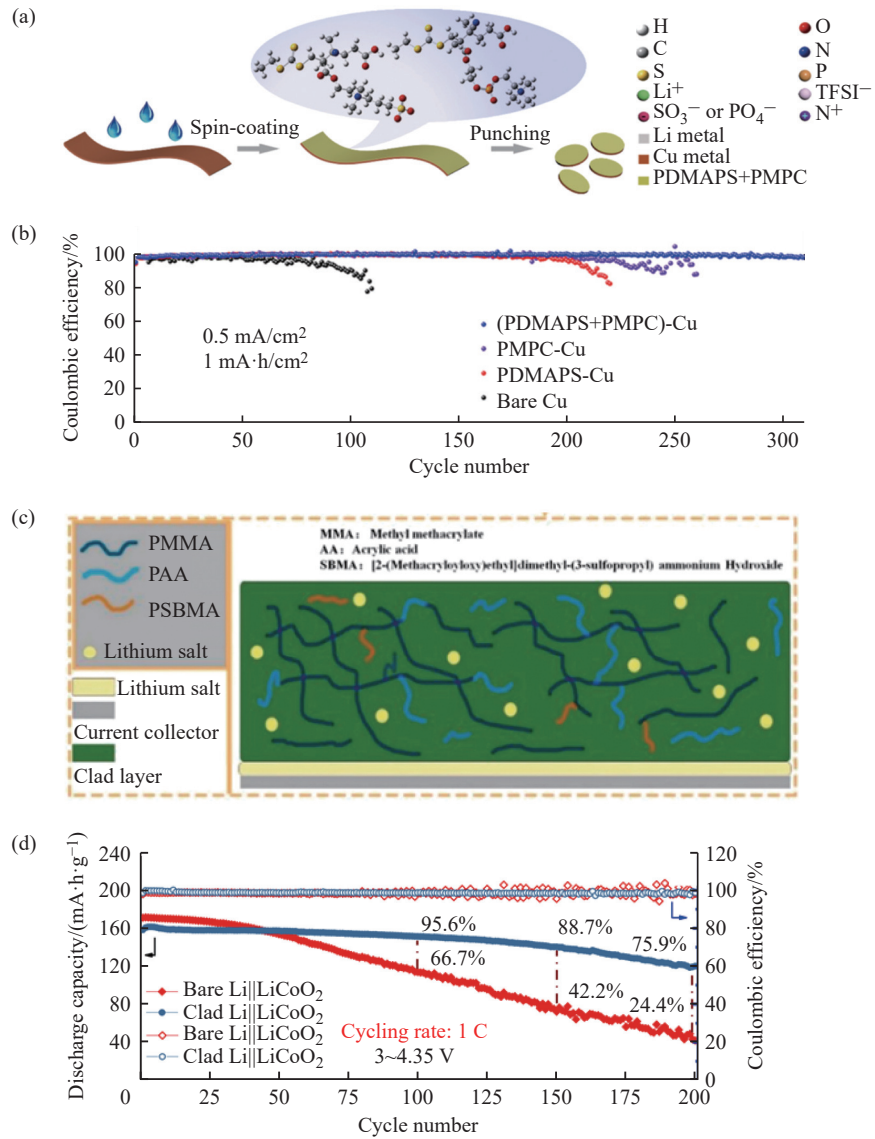


图 21 用于电极保护涂层的两性离子型聚合物^[88, 89]

Fig. 21 Zwitterionic polymers for protective anode coating^[88, 89]

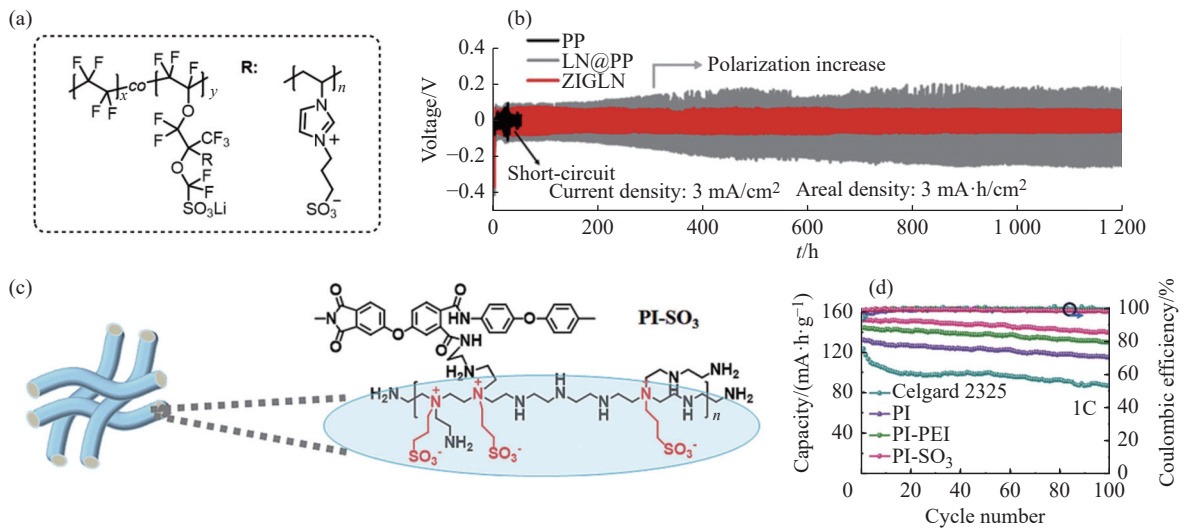


图 22 用于修饰电池隔膜的两性离子型聚合物^[90, 91]

Fig. 22 Zwitterionic polymers for modifying battery separator^[90, 91]

表1 部分离子型聚合物的物理化学性质
Table 1 Physicochemical properties of some representative ionic polymers

Application	Type of ionic polymer	Glass transition temperature/°C	Ionic conductivity/(S·cm ⁻¹)	Li ⁺ transference number	Reference
Electrolyte	Cation	-23	0.7×10 ⁻⁴ (80 °C)	0.56	[71]
Electrolyte	Cation	-25	5.7×10 ⁻⁴ (25 °C)	0.54	[72]
Electrolyte	Cation	-64	1.6×10 ⁻³ (25 °C)	0.71	[73]
Electrolyte	Anion		1.3×10 ⁻⁵ (60 °C)	0.85	[45]
Electrolyte	Anion	44.3	1.4×10 ⁻⁴ (90 °C)	0.91	[47]
Electrolyte	Anion		2.5×10 ⁻³ (30 °C)	0.92	[80]
Electrolyte	Anion	-32	4.0×10 ⁻⁵ (30 °C)	0.93	[52]
Electrolyte	Zwitterion		1.0×10 ⁻³ (25 °C)	0.42	[86]
Electrolyte	Zwitterion	65	2.8×10 ⁻⁴ (30 °C)	0.18	[87]
Electrode coating	Cation	-5	3.4×10 ⁻⁷ (80 °C)		[74]
Electrode coating	Cation	2	8.9×10 ⁻⁸ (80 °C)		[76]
Electrode coating	Anion	-47	3.5×10 ⁻⁵ (25 °C)	0.80	[81]
Electrode coating	Anion	-21	6.0×10 ⁻⁷ (60 °C)	0.79	[82]
Electrode coating	Zwitterion		7.5×10 ⁻⁵ (30 °C)	0.81	[88]
Electrode binder	Anion		5.8×10 ⁻⁴ (30 °C)		[84]
Separator modification	Zwitterion		1.4×10 ⁻³ (25 °C)	0.75	[90]
Separator modification	Zwitterion		2.0×10 ⁻³ (25 °C)	0.63	[91]

3 总结与展望

离子型聚合物是锂电池的关键组成材料,如聚合物电解质、隔膜、电极涂层以及黏结剂等。离子型聚合物可以通过分子链上的离子基团,实现对离子传导能力的有效调控,例如:阳离子型聚合物能够通过电荷屏蔽效应实现电极表面的离子均匀分布;阴离子型聚合物具有单离子导电的性质,仅允许阳离子进行运动传输;两性离子型聚合物能够促进离子相互作用,优化离子解离与传导。近年来,离子型聚合物在新能源等前沿领域取得了迅速发展,这些领域对离子型聚合物也提出了更高的要求。持续开发新结构的功能化离子型聚合物有助于发展高性能离子型聚合物材料,促进锂电池性能的提升。

参考文献:

- [1] XIAO S, REN B, HUANG L, SHEN M, ZHANG Y, ZHONG M, YANG J, ZHENG J. Salt-responsive zwitterionic polymer brushes with anti-polyelectrolyte property [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2018, 19: 86-93.
- [2] SZCZĘSNA W, CIEJKA J, SZYK-WARSZYŃSKA L, JAREK E, WILK K A, WARSZYŃSKI P. Customizing polyelectrolytes through hydrophobic grafting [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 306: 102721.
- [3] YANG H, ZHENG Q, CHENG R. New insight into "polyelectrolyte effect" [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 407: 1-8.
- [4] 周剑平,上官勇刚,吴强,郑强. 聚电解质材料——(II) 工程应用研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(09): 10-13.
ZHOU J P, SHANGGUAN Y G, WU Q, ZHENG Q. A view on application of polyelectrolyte in engineering [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2008, 24(9): 10-13.
- [5] LOWE A B, MCCORMICK C L. Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(11): 4177-4190.

- [6] MECERREYES D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(12): 1629-1648.
- [7] HE F, LEI Q, ZHAO X, YIN J. Polyelectrolyte-based electrorheological materials [J]. *Polymer*, 2022, 254: 125042.
- [8] 闫树鹏, 张冲, 吕华. 两性离子聚合物的研究进展 [J]. *功能高分子学报*, 2020, 33(01): 1-14.
YAN S P, ZHANG C, LYU H. Advances in zwitterionic polymers [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2020, 33(1): 1-14.
- [9] ODENT J, RAQUEZ J M, SAMUEL C, BARRAU S, ENOTIADIS A, DUBOIS P, GIANNELIS E P. Shape-memory behavior of polylactide/silica ionic hybrids [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(7): 2896-2905.
- [10] ODENT J, RAQUEZ J M, DUBOIS P, GIANNELIS E P. Ultra-stretchable ionic nanocomposites: From dynamic bonding to multi-responsive behavior [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(26): 13357-13363.
- [11] MORI H, YAHAGI M, ENDO T. RAFT polymerization of *N*-vinylimidazolium salts and synthesis of thermoresponsive ionic liquid block copolymers [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 8082-8092.
- [12] OGATA N, SANUI K, RIKUKAWA M, YAMADA S, WATANABE M. Super ion conducting polymers for solid polymer electrolytes [J]. *Synthetic Metals*, 1995, 69(1): 521-524.
- [13] SAHINER N, YASAR A O, AKTAS N. An alternative to metal catalysts: Poly(4-vinyl pyridine)-based polymeric ionic liquid catalyst for H₂ generation from hydrolysis and methanolysis of NaBH₄ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(45): 20562-20572.
- [14] AZZARONI O, BROWN A A, HUCK W T S. Tunable wettability by clicking counterions into polyelectrolyte brushes [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(1): 151-154.
- [15] FAN F, WANG Y, HONG T, HERES M F, SAITO T, SOKOLOV A P. Ion conduction in polymerized ionic liquids with different pendant groups [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(13): 4461-4470.
- [16] HE H, CHUNG H, ROTH E, LUEBKE D, HOPKINSON D, NULWALA H, MATYJASZEWSKI K. Low glass transition temperature poly(ionic liquid) prepared from a new quaternary ammonium cationic monomer [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26(7): 823-828.
- [17] WANG S, WANG Y, ZHANG Y, SUI Z, YU J, ZHAO J, LI N, CHANG Y, LIU D, WANG Z. Synergistic interaction and alkali resistance of *N*-spirocyclic cations with piperidine cations for poly(biphenyl piperidine) membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 686: 121986.
- [18] OLSSON J S, PHAM T H, JANNASCH P. Functionalizing polystyrene with *N*-alicyclic piperidine-based cations via friedel-crafts alkylation for highly alkali-stable anion-exchange membranes [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(12): 4722-4732.
- [19] SADMAN K, WANG Q, SHULL K R. Guanidinium can break and form strongly associating ion complexes [J]. *ACS Macro Letters*, 2019, 8(2): 117-122.
- [20] OH S H, LEE J, LEE M, KIM S, LEE W B, LEE D W, CHOI S H. Simple coacervation of guanidinium-containing polymers induced by monovalent salt [J]. *Macromolecules*, 2023, 56(11): 3989-3999.
- [21] 朱欣怡, 丁圣刚, 聂旋, 尤业宇. 抗菌阳离子聚合物的研究进展 [J]. *功能高分子学报*, 2023, 36(3): 221-239.
ZHU Z Y, DING S G, NIE X, YOU Y Z. Progress of antibacterial polycation [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2023, 36(3): 221-239.
- [22] MORI H, KUDO E, SAITO Y, ONUMA A, MORISHIMA M. RAFT polymerization of vinyl sulfonate esters for the controlled synthesis of poly(lithium vinyl sulfonate) and sulfonated block copolymers [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(17): 7021-7032.
- [23] BRUSSEAU S, BELLENEY J, MAGNET S, COUVREUR L, CHARLEUX B. Nitroxide-mediated copolymerization of methacrylic acid with sodium 4-styrene sulfonate: towards new water-soluble macroalkoxyamines for the synthesis of amphiphilic block copolymers and nanoparticles [J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1(5): 720-729.
- [24] 王科伟, 午赵霞, 刘慧君, 郭永, 崔晓娜, 任斐, 贾治芳. 离子型超交联聚合物吸附罗丹明 B [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(5): 461-467.
WANG K W, WU Z X, LIU H J, GUO Y, CUI X N, REN F, JIA Z F. Ionic hypercrosslinked polymer for rhodamine B adsorption [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(5): 461-467.
- [25] TSUCHIDA E, OHNO H, KOBAYASHI N, ISHIZAKA H. Poly[(ω -carboxy)oligo(oxyethylene) methacrylate] as a new type of polymeric solid electrolyte for alkali-metal ion transport [J]. *Macromolecules*, 1989, 22(4): 1771-1775.
- [26] ZHAO J, LEI Q, HE F, ZHENG C, LIU Y, ZHAO X, YIN J. Nonmonotonic influence of size of quaternary ammonium counterions on micromorphology, polarization, and electroresponse of anionic poly(ionic liquids) [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 124(14): 2920-2929.
- [27] LASCHEWSKY A. Recent trends in the synthesis of polyelectrolytes [J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2012,

- 17(2): 56-63.
- [28] ZHANG H, LI C, PISZCZ M, COYA E, ROJO T, RODRIGUEZ-MARTINEZ L M, ARMAND M, ZHOU Z. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: Advances and perspectives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(3): 797-815.
- [29] SINGH P K, SINGH V K, SINGH M. Zwitterionic polyelectrolytes: A review [J]. *e-Polymers*, 2007, 7(1): 1-34.
- [30] MA X, YU J, HU Y, TEXTER J, YAN F. Ionic liquid/poly(ionic liquid)-based electrolytes for lithium batteries [J]. *Industrial Chemistry and Materials*, 2023, 1(1): 39-59.
- [31] ZHANG D Z, REN Y Y, HU Y, LI L, YAN F. Ionic liquid/poly(ionic liquid)-based semi-solid state electrolytes for lithium-ion batteries [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(5): 506-513.
- [32] HALLINAN D T, BALSARA N P. Polymer electrolytes [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2013, 43: 503-525.
- [33] PARK M J, CHOI I, HONG J, KIM O. Polymer electrolytes integrated with ionic liquids for future electrochemical devices [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(5): 2363-2376.
- [34] YOSHIKAWA M, OHNO H. Synthesis of molten salt-type polymer brush and effect of brush structure on the ionic conductivity [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(10): 1723-1728.
- [35] MARCILLA R, ALBERTO B J, RODRIGUEZ J, POMPOSO J A, MECERREYES D. Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(1): 208-212.
- [36] TSENG Y C, HSIANG S H, TSAO C H, TENG H, HOU S S, JAN J S. *In situ* formation of polymer electrolytes using a dicationic imidazolium cross-linker for high-performance lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(9): 5796-5806.
- [37] BUTLER G B, BUNCH R L. Preparation and polymerization of unsaturated quaternary ammonium compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1949, 71(9): 3120-3122.
- [38] ASSEM Y, CHAFFEY-MILLAR H, BARNER-KOWOLLIK C, WEGNER G, AGARWAL S. Controlled/living ring-closing cyclopolymerization of diallyldimethylammonium chloride via the reversible addition fragmentation chain transfer process [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(11): 3907-3913.
- [39] JIANG H, HAN X, DU X, CHEN Z, LU C, LI X, ZHANG H, ZHAO J, HAN P, CUI G. A PF₆⁻-permselective polymer electrolyte with anion solvation regulation enabling long-cycle dual-ion battery [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(9): 2108665.
- [40] OGIHARA W, WASHIRO S, NAKAJIMA H, OHNO H. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(13): 2614-2619.
- [41] LI M, YANG L, FANG S, DONG S, HIRANO S I, TACHIBANA K. Polymerized ionic liquids with guanidinium cations as host for gel polymer electrolytes in lithium metal batteries [J]. *Polymer International*, 2012, 61(2): 259-264.
- [42] MINAMI H. Preparation and morphology control of poly(ionic liquid) particles [J]. *Langmuir*, 2020, 36(30): 8668-8679.
- [43] BANNISTER D J, DAVIES G R, WARD I M, MCINTYRE J E. 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.
- [44] SHEN X, PENG L, LI R, LI H, WANG X, HUANG B, WU D, ZHANG P, ZHAO J. Semi-interpenetrating network-structured single-ion conduction polymer electrolyte for lithium-ion batteries [J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(17): 4483-4490.
- [45] BOUCHET R, MARIA S, MEZIANE R, ABOULAICH A, LIENAFI L, BONNET J P, PHAN T N T, BERTIN D, GIGMES D, DEVAUX D, DENOYEL R, ARMAND M. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(5): 452-457.
- [46] FENG S, SHI D, LIU F, ZHENG L, NIE J, FENG W, HUANG X, ARMAND M, ZHOU Z. Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on poly[(4-styrenesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide] anions [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 93: 254-263.
- [47] MA Q, ZHANG H, ZHOU C, ZHENG L, CHENG P, NIE J, FENG W, HU Y S, LI H, HUANG X, CHEN L, ARMAND M, ZHOU Z. Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on a super-delocalized polyanion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(7): 2521-2525.
- [48] MA Q, XIA Y, FENG W, NIE J, HU Y S, LI H, HUANG X, CHEN L, ARMAND M, ZHOU Z. Impact of the functional group in the polyanion of single lithium-ion conducting polymer electrolytes on the stability of lithium metal electrodes [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(39): 32454-32461.
- [49] HE Y, WANG C, ZOU P, LIN R, HU E, XIN H L. Anion-tethered single lithium-ion conducting polyelectrolytes through UV-induced free radical polymerization for improved morphological stability of lithium metal anodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(38): e202308309.
- [50] PORCARELLI L, SHAPLOV A S, SALSAMENDI M, NAIR J R, VYGODSKII Y S, MECERREYES D, GERBALDI C. Single-ion block copoly(ionic liquid)s as electrolytes for all-solid state lithium batteries [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(16):

10350-10359.

- [51] LI S, MOHAMED A I, PANDE V, WANG H, CUTHBERT J, PAN X, HE H, WANG Z, VISWANATHAN V, WHITACRE J F, MATYJASZEWSKI K. Single-ion homopolymer electrolytes with high transference number prepared by click chemistry and photoinduced metal-free atom-transfer radical polymerization [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(1): 20-27.
- [52] HAN S, WEN P, WANG H, ZHOU Y, GU Y, ZHANG L, SHAO-HORN Y, LIN X, CHEN M. Sequencing polymers to enable solid-state lithium batteries [J]. *Nature Materials*, 2023, 22(12): 1515-1522.
- [53] WATANABE M, SUZUKI Y, NISHIMOTO A. Single ion conduction in polyether electrolytes alloyed with lithium salt of a perfluorinated polyimide [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(8): 1187-1192.
- [54] ZHANG W, FENG S, HUANG M, QIAO B, SHIGENOBU K, GIORDANO L, LOPEZ J, TATARA R, UENO K, DOKKO K, WATANABE M, SHAO-HORN Y, JOHNSON J A. Molecularly tunable polyanions for single-ion conductors and poly(solvate ionic liquids) [J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(2): 524-534.
- [55] ZHU X, GUO F, JI C, MI H, LIU C, QIU J. Nitrogen-doped hollow carbon nanoboxes in zwitterionic polymer hydrogel electrolyte for superior quasi-solid-state zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(24): 12856-12868.
- [56] WANG S, LI Q, GAO H, CAI H, LIU C, CHENG T, LIU C, LI Y, LAI W Y. A polyzwitterion-mediated polymer electrolyte with high oxidative stability for lithium-metal batteries [J]. *Small*, 2023, 19(50): 2304677.
- [57] SKOURI M, MUNCH J P, CANDAU S J, NEYRET S, CANDAU F. Conformation of neutral polyampholyte chains in salt solutions: A light scattering study [J]. *Macromolecules*, 1994, 27(1): 69-76.
- [58] SUN J, CHENG W, FAN W, WANG Y, MENG Z, ZHANG S. Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cycloaddition of epoxide with CO₂ [J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(3): 361-367.
- [59] CARRASCO P M, RUIZ DE LUZURIAGA A, CONSTANTINOU M, GEORGOPANOS P, RANGOU S, AVGEROPOULOS A, ZAFEIROPOULOS N E, GRANDE H J, CABAÑERO G, MECERREYES D, GARCIA I. Influence of anion exchange in self-assembling of polymeric ionic liquid block copolymers [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4936-4941.
- [60] PAN J, LI Y, HAN J, LI G, TAN L, CHEN C, LU J, ZHUANG L. A strategy for disentangling the conductivity-stability dilemma in alkaline polymer electrolytes [J]. *Energy and Environmental Science*, 2013, 6(10): 2912-2915.
- [61] ZENG M, HE X, WEN J, ZHANG G, ZHANG H, FENG H, QIAN Y, LI M. *N*-Methylquinuclidinium-based anion exchange membrane with ultrahigh alkaline stability [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(51): 2306675.
- [62] HAN S, WU B, WANG H, WEN P, ZHANG L, LIN X, CHEN M. Designing F/P hybrid polymer as ultrastable cationic shielding interphase for high-performance lithium metal batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(37): e202308724.
- [63] IVANCHEV S S, LIKHOMANOV V S, PRIMACHENKO O N, KHAIKIN S Y, BARABANOV V G, KORNILOV V V, ODINOKOV A S, KULVELIS Y V, LEBEDEV V T, TRUNOV V A. Scientific principles of a new process for manufacturing perfluorinated polymer electrolytes for fuel cells [J]. *Petroleum Chemistry*, 2012, 52(7): 453-461.
- [64] ZHU Y S, WANG X J, HOU Y Y, GAO X W, LIU L L, WU Y P, SHIMIZU M. A new single-ion polymer electrolyte based on polyvinyl alcohol for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87: 113-118.
- [65] AHMED F, CHOI I, RAHMAN M M, JANG H, RYU T, YOON S, JIN L, JIN Y, KIM W. Remarkable conductivity of a self-healing single-ion conducting polymer electrolyte, poly(ethylene-*co*-acrylic lithium (fluoro sulfonyl)imide), for all-solid-state Li-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(38): 34930-34938.
- [66] SISKA D P, SHRIVER D F. Li⁺ Conductivity of polysiloxane-trifluoromethylsulfonamide polyelectrolytes [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(12): 4698-4700.
- [67] PAN Q, CHEN Y, ZHANG Y, ZENG D, SUN Y, CHENG H. A dense transparent polymeric single ion conductor for lithium ion batteries with remarkable long-term stability [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 336: 75-82.
- [68] LIAO Y, ZHAO S, LIU G, LI H, SHUAI J, WANG L, LIU B, TANG H. Proton exchange membranes with functionalized sulfonimide and phosphonic acid groups for next-generation fuel cells operating at 120 °C [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 488: 150971.
- [69] LIU M, JIN B, ZHANG Q, ZHAN X, CHEN F. High-performance solid polymer electrolytes for lithium ion batteries based on sulfobetaine zwitterion and poly(ethylene oxide) modified polysiloxane [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 619-628.
- [70] JONES S D, NGUYEN H, RICHARDSON P M, CHEN Y Q, WYCKOFF K E, HAWKER C J, CLÉMENT R J, FREDRICKSON G H, SEGALMAN R A. Design of polymeric zwitterionic solid electrolytes with superionic lithium transport [J]. *ACS Central Science*, 2022, 8(2): 169-175.
- [71] WANG X, CHEN F, GIRARD G M A, ZHU H, MACFARLANE D R, MECERREYES D, ARMAND M, HOWLETT P C, FORSYTH M. Poly(ionic liquid)s-in-salt electrolytes with co-coordination-assisted lithium-ion transport for safe batteries [J]. *Joule*,

- 2019, 3(11): 2687-2702.
- [72] TIAN Z, HOU L, FENG D, JIAO Y, WU P. Modulating the coordination environment of lithium bonds for high performance polymer electrolyte batteries [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(4): 3786-3796.
- [73] HUANG Z, LAI J C, KONG X, RAJKOVIC I, XIAO X, CELIK H, YAN H, GONG H, RUDNICKI P E, LIN Y, YE Y, LI Y, CHEN Y, GAO X, JIANG Y, CHOUDHURY S, QIN J, TOK J B H, CUI Y, BAO Z. A solvent-anchored non-flammable electrolyte [J]. *Matter*, 2023, 6(2): 445-459.
- [74] CHENG X B, HOU T Z, ZHANG R, PENG H J, ZHAO C Z, HUANG J Q, ZHANG Q. Dendrite-free lithium deposition induced by uniformly distributed lithium ions for efficient lithium metal batteries [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(15): 2888-2895.
- [75] HUANG Z, CHOUDHURY S, GONG H, CUI Y, BAO Z. A Cation-tethered flowable polymeric interface for enabling stable deposition of metallic lithium [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(51): 21393-21403.
- [76] ZHAO P, LI Y, CHEN S, FAN H, FENG Y, HU L, ZHANG Y, NIE Q, PEI H, YANG C, DENG J, BAO C, SONG J. Constructing self-adapting electrostatic interface on lithium metal anode for stable 400 W·h/kg pouch cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(26): 2200568.
- [77] GRYGIEL K, LEE J S, SAKAUSHI K, ANTONIETTI M, YUAN J. Thiazolium poly(ionic liquid)s: Synthesis and application as binder for lithium-ion batteries [J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4(12): 1312-1316.
- [78] VIZINTIN A, GUTERMAN R, SCHMIDT J, ANTONIETTI M, DOMINKO R. Linear and cross-linked ionic liquid polymers as binders in lithium-sulfur batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(15): 5444-5450.
- [79] GAO J, WANG C, HAN D W, SHIN D M. Single-ion conducting polymer electrolytes as a key jigsaw piece for next-generation battery applications [J]. *Chemical Science*, 2021, 12(40): 13248-13272.
- [80] ZHANG S, SUN F, DU X, ZHANG X, HUANG L, MA J, DONG S, HILGER A, MANKE I, LI L, XIE B, LI J, HU Z, KOMAREK A C, LIN H J, KUO C Y, CHEN C T, HAN P, XU G, CUI Z, CUI G. *In situ*-polymerized lithium salt as a polymer electrolyte for high-safety lithium metal batteries [J]. *Energy and Environmental Science*, 2023, 16(6): 2591-2602.
- [81] YU Z, MACKANIC D G, MICHAELS W, LEE M, PEI A, FENG D, ZHANG Q, TSAO Y, AMANCHUKWU C V, YAN X, WANG H, CHEN S, LIU K, KANG J, QIN J, CUI Y, BAO Z. A dynamic, electrolyte-blocking, and single-ion-conductive network for stable lithium-metal anodes [J]. *Joule*, 2019, 3(11): 2761-2776.
- [82] SHAN X, ZHAO S, MA M, PAN Y, XIAO Z, LI B, SOKOLOV A P, TIAN M, YANG H, CAO P F. Single-ion conducting polymeric protective interlayer for stable solid lithium-metal batteries [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2022, 14(50): 56110-56119.
- [83] HONG S B, LEE Y J, KIM U H, BAK C, LEE Y M, CHO W, HAH H J, SUN Y K, KIM D W. All-solid-state lithium batteries: Li⁺-conducting ionomer binder for dry-processed composite cathodes [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(3): 1092-1100.
- [84] SHI Q, XUE L, WEI Z, LIU F, DU X, DESMARTEAU D D. Improvement in LiFePO₄-Li battery performance via poly(perfluoroalkylsulfonyl)imide (PFSI) based ionene composite binder [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(47): 15016-15021.
- [85] LI G, HUANG L B, YAN M Y, LI J Y, JIANG K C, YIN Y X, XIN S, XU Q, GUO Y G. An integral interface with dynamically stable evolution on micron-sized SiO₂ particle anode [J]. *Nano Energy*, 2020, 74: 104890.
- [86] D'ANGELO A J, PANZER M J. Decoupling the ionic conductivity and elastic modulus of gel electrolytes: Fully zwitterionic copolymer scaffolds in lithium salt/ionic liquid solutions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(26): 1801646.
- [87] LIU C, WANG S, WU X, XIAO S, LIU C, CAI H, LAI W Y. *In situ* construction of zwitterionic polymer electrolytes with synergistic cation-anion regulation functions for lithium metal batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(1): 2307248.
- [88] JIN T, LIU M, SU K, LU Y, CHENG G, LIU Y, LI N W, YU L. Polymer zwitterion-based artificial interphase layers for stable lithium metal anodes [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, 13(48): 57489-57496.
- [89] MO C, QUAN L, ZHU W, LI G, WANG X, LIAO Y, LI W. Rapid formation of an artificial polymer cladding on a lithium metal anode by *in situ* ultraviolet curing to regulate lithium ion flux [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(7): 9118-9130.
- [90] HAO Y, XING Y, KONG H, JIAO Y. Polyzwitterions functionalized nafion barrier toward high performance lithium-sulfur batteries [J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(12): 2329-2335.
- [91] HUANG H, CHEN K, LI C, ZHOU Z, WANG W, DENG B, LIU S, QIAN C, YUE M, CHI Z, XU J, ZHANG Y. Zwitterion grafted polyimide separator for improving lithium-ion transport and its application in LiCoO₂ batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148577.