

# 层层自组装技术在薄膜锂电池上的应用研究进展

王国建<sup>1,2</sup>, 顾贤科<sup>1</sup>

(1. 同济大学材料科学与工程学院; 2. 先进土木工程材料教育部

重点实验室(同济大学), 上海 200092)

**摘要:**薄膜锂电池作为一种重要的微型能源形式已经显示出巨大的应用前景, 为了进一步提高薄膜锂电池的性能, 要求有更好的技术对这种薄膜锂电池进行组装。层层自组装(Layer-by-Layer self-assembly, LBL)技术正是一种非常安全、经济、简便的薄膜组装方式, 这对于组装薄膜电解质和薄膜电极是一个非常好的选择。更重要的是, 由于纳米尺寸已经在电化学领域显示出优异的特性, 因此 LBL 技术组装纳米结构的薄膜锂电池具有非常重要的意义。本文综述了使用 LBL 技术组装固体薄膜电解质和电极的进展和成就。同时, 由于纳米材料选择对 LBL 电池性能的影响非常显著, 又由于碳纳米管在电性能方面的优异性质, 因此本文对碳纳米管这种具有特殊电性能的纳米材料在 LBL 锂电池中的研究进展也进行了总结。

**关键词:**层层自组装; 薄膜; 锂电池; 离子导电率; 碳纳米管

## 引言

锂离子电池作为一种新能源, 由于它的高效、轻质以及高能, 近年来它的应用范围从汽车到微电子越来越广泛。但是如何提高这些电池的性能来满足这些器件需求, 并且如何能够满足将来更大功率需求的器件, 这始终是科学家们研究的热点问题。在过去几年, 总是在宏观条件下对锂电池的性能提高进行研究, 现在则把注意力转向在材料的纳米尺寸上。纳米尺寸的锂电池能够赋予更高的电性能以及循环周期等<sup>[1]</sup>。同时如果能够使锂电池拥有轻质、超薄、柔软等特性, 那么它就能够与非常规的材料如纺织材料、柔性塑料等结合起来, 这样电池的应用范围将更加广泛。因此具有纳米尺寸的薄膜电池成为了当前的研究热点。因为一般来讲薄膜越薄就意味着离子传导的路径则越短, 同时由于当薄膜厚度低于 300 nm 的时候, 由于界面效应或纳米效应等影响, 薄膜本身的性质会发生改变, 如玻璃化转变温度、结晶温度等<sup>[2~4]</sup>, 这种转变直接会影响薄膜在锂电池上的性能。

这种薄膜锂电池的构造非常简单, 通常是由正电极薄膜、固体电解质薄膜、负电极薄膜连续构建而成。它的一般构造如图 1 所示<sup>[5]</sup>。从这种结构可以看到, 锂离子在这种薄膜电池中传输效率主要取决于正负电极薄膜和固体电解质薄膜性能以及之间的结构。因此对于这种薄膜锂电池的电性能提高, 可以通过优化这种薄膜锂电池的结构, 以此来缩短锂离子的传输路径, 以及使电极与电解质之间具有更加良好的表面接触从而提高它的充电/放电循环率。

层层自组装(Layer-by-Layer Self-assembly, LBL)技术就能够用来组装这种锂电池的薄膜电极和薄膜电解质<sup>[6]</sup>。这种技术是通过聚阴离子和聚阳离子的轮流接触组装成 LBL 膜, 如图 2 所示<sup>[7]</sup>。相对于其它各种纳米薄膜的组装方法而言, 这种层层自组装法能够非常好的控制材料的性质和纳米结构。多种方法如浸渍(Dipping)<sup>[8]</sup>、旋转(Spinning)<sup>[9]</sup>、喷雾(Spraying)<sup>[10]</sup>等已经成功地应用在 LBL 薄膜的自组装上。目前, 通过这种技术已经成功制备出了各种新型材料和应用, 如超疏水表面、化学感应器、药物和分子生物传输系统、记忆器件、光学反应材料、细胞和蛋白质涂层、燃料电池、聚合物固体电池、光伏发电材

收稿: 2010-10-13; 修回: 2010-12-22;

作者简介: 王国建(1953—), 同济大学材料科学与工程学院教授, 高分子材料研究所所长, 博士生导师, 主要从事高分子材料合成与表征的教学与研究。E-mail: wanggj@tongji.edu.cn

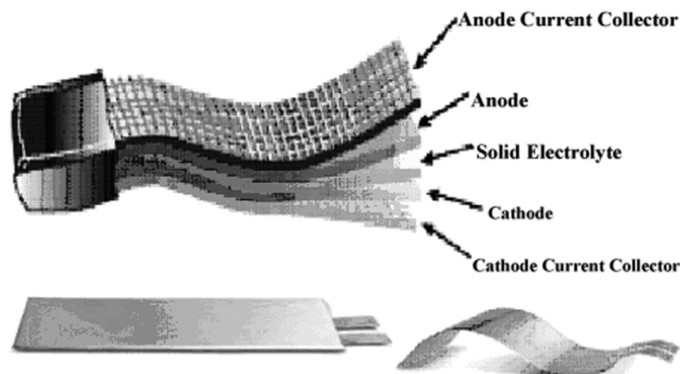


图1 薄膜锂电池的一般构造

Figure 1 General structure of thin film lithium battery

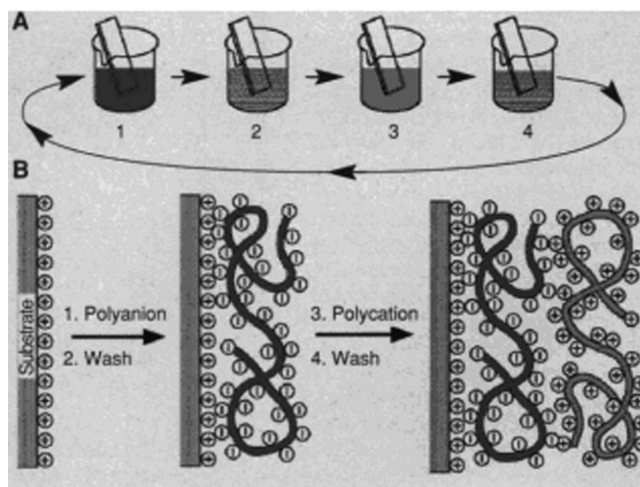


图2 (A)使用玻片和烧杯浸渍薄膜的示意图。步骤1和3分别代表聚阴离子和聚阳离子的吸附,步骤2和4则是清洗步骤。这4个步骤构造了一个非常简单的 LBL 膜,标为(A/B)<sub>n</sub>, (B)第一个循环的分子吸附示意图。

Figure 2 (A) Scheme of the film deposition using glasses and beakers. Steps 1 and 3 represent the adsorption of a polyanion and polycation, respectively. And steps 2 and 4 are washing steps. The four steps are the basic buildup sequence for the simplest film architecture (A/B)<sub>n</sub>, (B) Simplified molecular picture of the first two adsorption steps.

料和半导体等等。对于这种自组装薄膜的成型机制,前人已经做了比较全面的研究探讨<sup>[8,11,12]</sup>。

在这里,我们回顾了近几年来 LBL 技术在组装高性能电池电解质和电极所做的研究以及成果。同时,通过对以前的研究总结发现,LBL 技术对于纳米材料的选择在锂离子电池的性能是非常重要的,由于碳纳米管特殊的电性能,因此我们特别描述了碳纳米管 LBL 膜在锂电池上的应用。

## 2 LBL 膜在固体电解质上的应用

每个电化学体系中,电极与电极之间需要一个电解质用来传输离子。最初,研究离子在 LBL 薄膜中传输的时候发现膜结构和材料的选择性会严重影响离子电导率<sup>[13,14]</sup>,这些早期的研究奠定了 LBL 薄膜能够作为固体电解质的构想。

由带有正电荷的聚丙烯氯化铵(poly(allylamine hydrochloride), PAH)和带有负电荷的聚丙烯酸(poly(acrylic acid), PAA)构成的 LBL 膜在常温下,干燥时和湿度为 85%~90%时的离子电导率分别为  $3 \times 10^{-12}$  和  $2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 。离子电导率显著增加主要是因为吸附的水可以作为一种增塑剂<sup>[13]</sup>。但是

很显然,这种膜离子电导率过低,它不能应用在真实的电解质器件中。

DeLongchamp 等<sup>[15]</sup>研究发现通过降低离子交联度可以提高离子电导率,同时他们分别使用由线性的聚乙烯亚胺(polyethylene imine, LPEI)和 PAA,与聚乙烯亚胺-聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)[LPEI-(poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, PAMPS)]构成的 LPEI/PAA 和 LPEI/PAMPS LBL 薄膜能够快速离子导电,在常温并且相对湿度为 100%的情况下它的离子电导率分别为  $1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ , 和  $1.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ <sup>[16]</sup>。这些材料非常容易吸水,并且在高湿度的环境下仍能保持稳定的 LBL 结构。值得说明的是,LPEI/PAA LBL 膜比 PAH/PAA 体系的离子电导率要高 2 个数量级,这主要是因为 PAH 憎水特性,不利于离子传导<sup>[13]</sup>。

改变 LBL 膜的表面形态至多孔相能够有效地提高离子传导。研究已经表明,当聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)和锂离子进入到空穴中(如图 3 所示),具有多孔的 LPEI-PAA LBL 膜能够快速导电<sup>[17]</sup>。

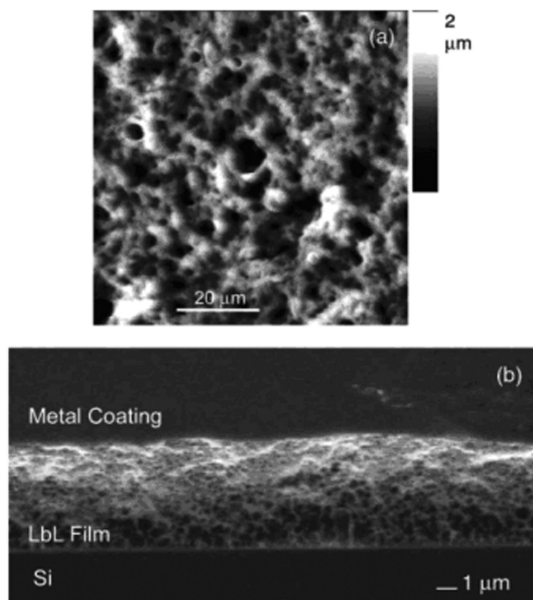


图 3 (a) LPEI/PAA LBL 膜 AFM 图, (b) LPEI/PAA 的横截面 SEM 图。多孔性的 LBL 膜能够吸附液体电解质使其离子快速导电。

Figure 3 (a) AFM micrograph and (b) cross-sectional SEM micrograph of an LPEI/PAA thin-film treated in a transition bath of water. The porous multilayer can absorb liquid electrolyte for fast ion conduction.

Lutkenhaus 等<sup>[18]</sup>使用 LBL 方法通过氢键和静电作用合成了一种 PEI、锂藻土(Laponite clay)和聚氧乙烯(poly(ethylene oxide), PEO)三相有机-无机电解质膜。这种膜具有层状和各向异性的结构特征,这直接就导致了在相对湿度为 0%的条件下,水平的离子导电速度是垂直方向的 100 倍。

在所有存在的 LBL 体系中,最有前景的离子导电薄膜是通过氢键组装的 PEO/PAA 体系,在这里 PEO 是氢键赠体,而 PAA 则是氢键受体。DeLongchamp 等<sup>[15]</sup>通过电导率测试发现,在室温并且 100%的湿度下,具有一定厚度的 PEO/PAA 膜的离子电导率可以达到  $5.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ,这么高的离子电导率主要是因为 PEO 和 PAA 的亲水特性,同时通过 DSC 表征发现,PEO 的结晶峰消失,也就意味着这种 LBL 又解决了 PEO 的结晶化。为了探索这种 PEO/PAA LBL 膜的性质,Lutkenhaus 等<sup>[19]</sup>发展了一种新技术,这种技术就是使 PEO/PAA LBL 膜吸附到具有低表面能的聚四氟乙烯(PTFE)基底上,然后从基底上剥离下来。这种技术能够使 PEO/PAA 膜进行如 DSC、TG 等常规的检测。Jang 等<sup>[20]</sup>使用 LBL 法把带有阴离子的 PEG 和带有阳离子的 PEG 以 AAO 为模板制备成纳米管形状,这种 LBL PEG 纳米管有希望应用在微型锂电池的固体电解质中。

Allcock 等<sup>[21,22]</sup>用环氧乙烷与磷腈反应,合成出一种有机无机杂化的聚合物醚基聚磷腈(poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene], (MEEP)),这种聚合物比 PEO 具有更高的链段灵活性和热稳定性。

通过研究发现,这种 MEEP 在干燥条件下(0%湿度)它的离子电导率比 PEO 高 2 个数量级,分别为 ( $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  和  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ )<sup>[23]</sup>。在此基础上,Argun 等<sup>[24]</sup>使用醚基聚磷腈(poly[bis(methoxyethoxyethoxy) phosphazene]), (MEEP))作为 LBL 的其中一个组分,通过静电作用与 PAA 进行 LBL 组装。结果表明在 100%湿度条件下,这种 MEEP/PAA LBL 膜的离子电导率为  $7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ,相对于前面的一些 LBL 固体电解质要高一个数量级。

从以上的研究可以得出,水作为增塑剂对 LBL 电解质薄膜离子电导率的提高是非常有效的。但是考虑到锂电池应用的安全性,希望在干燥环境下 LBL 膜仍然能够获得比较高的离子电导率。在前人的研究中可以发现,PEO 是一种比较好的 LBL 膜配体,因此对于 PEO 的研究也比较深入。但是在干燥环境下 PEO/PAA LBL 膜的离子电导率还是相对偏低。为了进一步提高它的离子电导率,我们或许可以将高离子电导率的物质掺杂入这种 LBL 膜中,也可以进一步研究新的聚合物配体如 MEEP 等来提高 LBL 电解质薄膜。

## 2 LBL 膜在电池电极的应用

与电池的电解质不同,电池电极必须同时能够导电子和离子,同时电极基体最好具有活性氧化还原反应点。这种特性也就意味着电极必须由多种材料构成,它也直接导致了多相边界,然而每个相之间的边界都意味着传导障碍。传统的电极,特别是阴极,基本上都是通过多组分混合分散液(如  $\text{LiCoO}_2$  和碳黑)浇注而成,但是由于分散不均等原因,因此两者之间缺乏很好的接触,这就直接影响了电池电极的性能。

最近,Oliveira 等<sup>[25,26]</sup>用  $\text{V}_2\text{O}_5$  和聚苯胺(Polyaniline, PANI)制备了一种无机有机掺杂的 LBL 膜,它们的每个复合层的平均厚度为 2.5 nm。这种膜可以用来做电池阴极。作为阴极,在电池放电的时候, $\text{Li}^+$  插入到  $\text{V}_2\text{O}_5$  中, $\text{V}^{+5}$  降到  $\text{V}^{+4}$ 。PANI 能够导电子,同时也或多或少地传导锂离子。同时 Oliveira 等也观察到, $\text{V}_2\text{O}_5$ -PANI 的电荷存储量为  $2.25 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,然而单独的  $\text{V}_2\text{O}_5$  和 PANI 的总量加起来也才  $1.86 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。用离子导电的 PEO 代替电子导电的 PANI 后, $\text{V}_2\text{O}_5$ -PEO 的电荷存储量可以高达  $8 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,这表明电极内的离子传导是非常重要的<sup>[27,28]</sup>。Nam 等<sup>[29]</sup>组装了一种具有高电荷储存容量的新型电池正电极,它用具有自组装能力的微生物作为模板,在常温下形成氧化钴单层。当这层东西浸渍到 LPEI/PAA LBL 膜上的时候,这些微生物通过自组装导致聚电解质的互相扩散,形态互换,从而形成了高度有序的单层<sup>[30]</sup>。氧化钴纳米粒子通过溶液合成方法附着在这些微生物壳上,从而形成了致密的纳米线阳极,它的理论容量可以达到 94%(见图 4)。

Cassagneau 等<sup>[31]</sup>用带有阴离子的氧化石墨(Graphite Oxide, GO),带有阳离子的聚二烯丙基二甲基氯化铵(poly(diallyldimethylammonium chloride), PDPA)和以及非离子的 PEO 成功地组装成三相复合的 LBL 膜,并且认为它这种超薄膜的性质对于插入锂离子电极具有潜在的应用前景。Faccia 等<sup>[32]</sup>使用带有聚阳离子的  $\text{TiO}_2$  和阴离子的氧化钨( $\text{WO}_x\text{H}_y$ )组装成了 LBL 薄膜,通过充放电循环寿命实验表明这种薄膜具有很高的锂离子储存能力,同时实验表明  $\text{TiO}_2/\text{WO}_x\text{H}_y$  的离子扩散系数( $D_{\text{Li}}$ )值要比单纯的  $\text{TiO}_2$  高。这得益于这种自组装薄膜内离子可以快速扩散,这对于它在锂离子插入电极中的应用是非常重要的。Lee 等<sup>[33]</sup>将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜通过 LBL 方法组装到  $\text{LiCoO}_2$  电极上,表面分析表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能够非常均匀地吸附着在  $\text{LiCoO}_2$  上。充放电循环稳定性测试发现这种电极相对于纯的  $\text{LiCoO}_2$  电极性能有很大的提高。

相对于 LBL 技术在锂电池电解质固体薄膜中的研究来说,这种技术在电极中的应用研究还相对较少,这主要因为电池电极的主要成分是无机物,不同组分间很难用静电力,氢键等方式结合起来,因此常规的 LBL 法在上面的应用就受到了限制。通过上面的综述我们可以发现,对于电极的 LBL 组装主要通过以下 3 个途径:(1)通过有机无机掺杂;(2)通过 LBL 固体电解质膜作为模板;(3)功能化无机物,使其具有阴阳离子。在此基础上,为了更好地获得锂电池电极的纳米结构,更好的 LBL 组装方式应该是一个研究的方向,同时研究出更好的纳米材料使其应用的 LBL 电极薄膜中也是以后的工作之一。

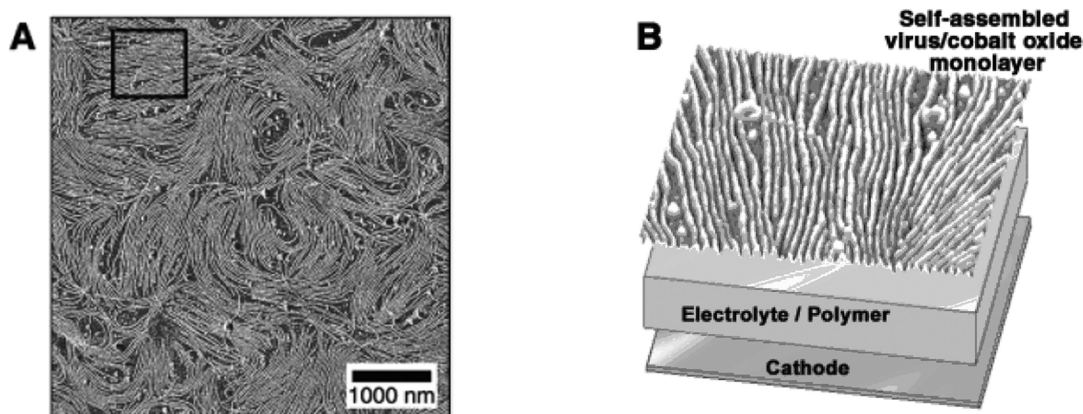


图 4 通过微生物的液晶顺序驱动而组装的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线

(a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  涂覆在微生物表面单层 AFM 图(相模式); (b) 使用 LPEI-PAA LBL 膜作为聚合物电解质,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  位于这种电解质上方。

Figure 4 Assembly of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires driven by liquid-crystalline ordering of viruses

(a) Phase mode AFM image of macroscopically ordered monolayer of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  coated viruses;

(b) A lithium battery using  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowires assembled atop LPEI-PAA LBL film.

The LBL film also acts as the polymer electrolyte.

### 3 碳纳米管 LBL 膜在锂电池上的应用

纳米复合材料赋予了一般材料新的特性,因而被应用在锂电池的组装上。碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)具有很高的离子交换迁移率,这对于锂离子电池的动态响应是很重要的。研究表明,碳纳米管插入到 PEO 后,固体电解质的离子电导率会显著提高<sup>[34]</sup>。研究还表明,碳纳米管具有非常好的储存锂离子的能力<sup>[35,36]</sup>,进一步的研究发现通过碳纳米管的两端以及壁上的缺陷,锂离子能够扩散进入管内,从而进一步提高碳纳米管中锂离子的容量<sup>[37]</sup>。Morris 等<sup>[38]</sup>将碳纳米管制作成巴克纸(buckypaper, 一种碳纳米管薄层),然后将锂化的碳纳米管巴克纸作为正极,将纯的巴克纸作为负极,中间用电解质隔开,从而形成一个微型电池。结果表明这种电池的标准能量在  $600\text{Wh/kg}$  以上,它的脉冲功率超过  $3\text{kW/kg}$ 。以上的研究表明碳纳米管不仅可以作为高性能的电池电极,还可以用来提高聚合物电解质的离子电导率。当然,前面的研究都是在比较宏观的情况下进行的。为了得到更好的性能,已对纳米或微米级别的碳纳米管 LBL 膜进行了初步的研究。在此基础上对于碳纳米管 LBL 膜在锂电池的应用也进行了相关研究。在以前的研究中, CNT 在 LBL 应用方法主要有两种,一种是 CNT 作为其中一个组分直接参与 LBL 组装<sup>[39~51]</sup>,另外一种则是 CNT 作为组装模板参与 LBL 组装,使组装材料形成纳米管形状。

Lee 等<sup>[52]</sup>使用 LBL 法使分别酸化和氨化的多壁碳纳米管组装成一个电极,这个具有几个微米厚度的电极能够储存锂离子的可逆重量容量最高可以到  $200\text{mAh g}^{-1}$ ,同时也可以传输  $100\text{kW kg}^{-1}$  的能量,循环次数可达 1000 次以上。这种具有网络结构的 MWNT 互相贯穿(如图 5 所示),因此具有很高的导电性,同时由于在 MWNT 之间具有多孔结构,因此能够创建一个快速离子扩散通道从而推动离子传输<sup>[53]</sup>。这种由 MWNT- $\text{NH}_2$  和 MWNT- $\text{COOH}$  构成的碳纳米管 LBL 膜作为正电极,钛酸锂作为负电极构成的器件中,它的重量比能量比常规的电化学电容高 5 倍以上,电能传输则比常规的锂电池高 10 倍以上<sup>[52]</sup>。

Du 等<sup>[54]</sup>使用碳纳米管作为模板,采用 LBL 法制成  $\text{SnO}_2$  纳米管,这种多晶  $\text{SnO}_2$  纳米管表现出很强的锂离子存储能力以及循环性能,应用于锂离子电池有极大的潜力。在他们后续的研究中<sup>[55]</sup>,采用同样的方法,合成出复合的  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  和  $\text{Ag-NiO}$  纳米管,通过表征发现同样具有优异的电化学性能,有应用在锂电池中的前景。

上面的研究可以看到,碳纳米管作为一种具有特殊电性能的纳米材料,在薄膜锂电池的应用中有无

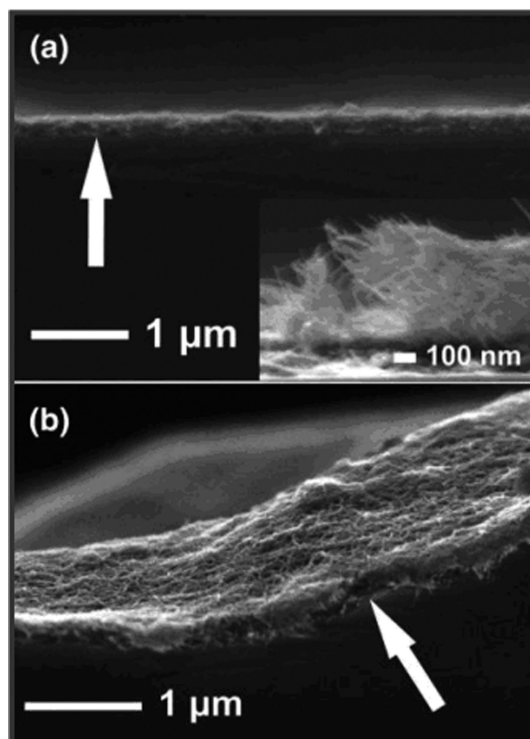


图5 MWNT LBL膜电子扫描电镜

(a) 15个双层薄膜的横截面, (b) 20个双层薄膜的横截面。白色箭头表示硅基片和MWNT薄膜的界面

Figure 5 Scanning electron microscopy (SEM) images of MWNT thin films. (a) A cross-sectional view of 15 bilayers of MWNT film and (b) a tilted cross-sectional view of a 20 bilayer MWNT film. White arrows indicate the interface between silicone substrate and MWNT thin films.

限的潜力,而LBL技术通过构建纳米结构,使碳纳米管的纳米特性能够得到更好的显现。前面的研究主要集中在碳纳米管LBL膜在薄膜锂电池电极上的应用。但是考虑的碳纳米管本身具有非常优异的储存锂离子能力,那么今后,通过LBL法组装具有碳纳米管的固体电解质薄膜也应该是研究的方向之一。

#### 4 结论与展望

综上所述,LBL电池电极和电解质是一个非常新颖并且具有美好前景的研究方向,这主要因为这种技术可以使聚合物电解质和导电纳米粒子的插入和操作是可控的。相对于常规的薄膜锂电池而言,这种LBL膜的结构是具有梯度的,电极和电解质能够被控制在一个LBL体系内。这种互相贯通的模糊界面能够使最终的电极-电解质之间的界面非常自由地传导电子和离子,从而产生能量。

同时,由于LBL材料的选择对于锂电池性能的影响是非常明显,因此各种导电纳米粒子的插入对于聚合物锂电池的导电的影响是显著的。碳纳米管不仅本身具有很优异的导电能力,同时还具有很强的储存锂离子的能力。碳纳米管LBL膜不仅可以应用在电池电极中,而且如果将碳纳米管通过LBL方法与PEO等聚合物电解质适度掺杂,组装成层状间隔的有机无机复合薄膜(碳纳米管之间不直接接触,避免其电子导电),来提高固体电解质的离子电导率,能够期望得到更高性能的固体薄膜电解质,以此来获得更高性能的薄膜锂离子电池。

#### 参考文献:

- [1] Armand M, Tarascon J M. Nature, 2008, 451(7179): 652~657.
- [2] Schonherr H, Frank C. Macromolecules, 2003, 36(4): 1199~1208.
- [3] Schonherr H, Frank C W. Macromolecules, 2003, 36(4): 1199~1208.

- [ 4 ] Massa M, Dalnoki-Veress K, Forrest J. *Eur Phys J E*, 2003, 11(2); 191~198.
- [ 5 ] Patil A, Patil V, Shin D W, Choi J W, Paik D S, Yoon S J. *Mater Res Bull*, 2008, 43(8-9); 1913~1942.
- [ 6 ] Lutkenhaus J L, Hammond P T. *Soft Matter*, 2007, 3(7); 804~816.
- [ 7 ] Decher G. *Science*, 1997, 277(5330); 1232~1237.
- [ 8 ] Schlenoff J B, Ly H, Li M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(30); 7626~7634.
- [ 9 ] Chiarelli P A, Johal M S, Casson J L, Roberts J B, Robinson J M, Wang H L. *Adv Mater*, 2001, 13(15); 1167.
- [10] Schlenoff J B, Dubas S T, Farhat T. *Langmuir*, 2000, 16(26); 9968~9969.
- [11] Dubas S T, Schlenoff J B. *Macromolecules*, 1999, 32(24); 8153~8160.
- [12] Farhat T, Yassin G, Dubas S T, Schlenoff J B. *Langmuir*, 1999, 15(20); 6621~6623.
- [13] Durstock M F, Rubner M F. *Langmuir*, 2001, 17(25); 7865~7872.
- [14] Farhat T R, Schlenoff J B. *Langmuir*, 2001, 17(4); 1184~1192.
- [15] DeLongchamp D M, Hammond P T. *Langmuir*, 2004, 20(13); 5403~5411.
- [16] DeLongchamp D M, Hammond P T. *Chem Mater*, 2003, 15(5); 1165~1173.
- [17] Lowman G M, Tokuhisa H, Lutkenhaus J L, Hammond P T. *Langmuir*, 2004, 20(22); 9791~9795.
- [18] Lutkenhaus J L, Olivetti E A, Verploegen E A, Cord B M, Sadoway D R, Hammond P T. *Langmuir*, 2007, 23(16); 8515~8521.
- [19] Lutkenhaus J L, Hrabak K D, McEnnis K, Hammond P T. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(49); 17228~17234.
- [20] Jang W S, Saito T, Hickner M A, Lutkenhaus J L. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31(8); 745~751.
- [21] Allcock H R, Austin P E, Neenan T X, Sisko J T, Blonsky P M, Shriver D F. *Macromolecules*, 1986, 19(6); 1508~1512.
- [22] Blonsky P M, Shriver D F, Austin P, Allcock H R. *J Am Chem Soc*, 1984, 106(22); 6854~6855.
- [23] Blonsky P M, Shriver D F, Austin P, Allcock H R. *Solid State Ionics*, 1986, 18; 258~264.
- [24] Argun A A, Ashcraft J N, Herring M K, Lee D K Y, Allcock H R, Hammond P T. *Chem Mater*, 2010, 22(1); 226~232.
- [25] Ferreira M, Huguenin F, Zucolotto V, da Silva J E P, de Torresi S I C, Temperini M L A, Torresi R M, Oliveira Jr O N. *J Phys Chem B*, 2003, 107(33); 8351~8354.
- [26] Huguenin F, Ferreira M, Zucolotto V, Nart F C, Torresi R M, Oliveira Jr O N. *Chem Mater*, 2004, 16(11); 2293~2299.
- [27] Huguenin F, Nart F C, Gonzalez E R, Oliveira Jr O N. *J Phys Chem B*, 2004, 108(49); 18919~18924.
- [28] Huguenin F, dos Santos Jr D S, Bassi A, Nart F C, Oliveira Jr O N. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(10); 985~991.
- [29] Nam K T, Kim D W, Yoo P J, Chiang C Y, Meethong N, Hammond P T, Chiang Y M, Belcher A M. *Science*, 2006, 312(5775); 885.
- [30] Yoo P J, Nam K T, Qi J, Lee S K, Park J, Belcher A M, Hammond P T. *Nat Mater*, 2006, 5(3); 234~240.
- [31] Cassagneau T, Guerin F, Fendler J H. *Langmuir*, 2000, 16(18); 7318~7324.
- [32] Facci T, Huguenin F. *Langmuir*, 2009, 26(6); 4489~4496.
- [33] Lee J T, Wang F M, Cheng C S, Li C C, Lin C H. *Electrochim Acta*, 2010, 55; 4002~4006.
- [34] Ahn J H, Kim Y J, Wang C X. *Met Mater Int*, 2006, 12(1); 69~73.
- [35] Frackowiak E, Gautier S, Gaucher H, Bonnamy S, Beguin F. *Carbon*, 1999, 37(1); 61~69.
- [36] Awasthi K, Awasthi S, Srivastava A, Kamalakaran R, Talapatra S, Ajayan P M, Srivastava O N. *Nanotechnology*, 2006, 17(21); 5417~5422.
- [37] Shimoda H, Gao B, Tang X P, Kleinhammes A, Fleming L, Wu Y, Zhou O. *Phys Rev Lett*, 2001, 88(1); 15502.
- [38] Morris R S, Dixon B G, Gennett T, Raffaele R, Heben M J. *J Power Sources*, 2004, 138(1-2); 277~280.
- [39] Shim B S, Kotov N A. *Langmuir*, 2005, 21(21); 9381~9385.
- [40] Lee K U, Cho Y H, Petty M C, Ahn B T. *Carbon*, 2009, 47(2); 475~481.
- [41] Yu X, Rajamani R, Stelson K A, Cui T. *Surf Coat Technol*, 2008, 202(10); 2002~2007.
- [42] Artyukhin A B, Bakajin O, Stroeve P, Noy A. *Langmuir*, 2004, 20(4); 1442~1448.
- [43] Paloniemi H, Lukkarinen M, Aaritalo T, Areva S, Leiro J, Heinonen M, Haapakka K, Lukkari J. *Langmuir*, 2006, 22(1); 74~83.
- [44] Mamedov A A, Kotov N A, Prato M, Guldi D M, Wicksted J P, Hirsch A. *Nat Mater*, 2002, 1(3); 190~194.
- [45] Shi J H, Chen Z Y, Qin Y J, Guo Z X. *J Phys Chem C*, 2008, 112(31); 11617~11622.
- [46] Shim B S, Podsiadlo P, Lilly D G, Agarwal A, Leet J, Tang Z, Ho S, Ingle P, Paterson D, Lu W, Kotov N A. *Nano Lett*, 2007, 7(11); 3266~3273.
- [47] Podsiadlo P, Kaushik A K, Arruda E M, Waas A M, Shim B S, Xu J D, Nandivada H, Pumplin B G, Lahann J, Ramamoorthy A, Kotov N A. *Science*, 2007, 318(5847); 80~83.
- [48] Gheith M K, Sinani V A, Wicksted J P, Matts R L, Kotov N A. *Adv Mater*, 2005, 17(22); 2663.
- [49] Gheith M K, Pappas T C, Liopo A V, Sinani V A, Shim B S, Motamedi M, Wicksted J R, Kotov N A. *Adv Mater*, 2006, 18(22); 2975.
- [50] Qin S H, Qin D Q, Ford W T, Herrera J E, Resasco D E. *Macromolecules*, 2004, 37(26); 9963~9967.
- [51] Qin S H, Qin D Q, Ford W T, Zhang Y J, Kotov N A. *Chem Mater*, 2005, 17(8); 2131~2135.

- [52] Lee S, Yabuuchi N, Gallant B, Chen S, Kim B, Hammond P, Shao-Horn Y. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(7): 531~537.
- [53] Lee S W, Kim B S, Chen S, Shao-Horn Y, Hammond P T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(2): 671~679.
- [54] Du N, Zhang H, Chen B, Ma X, Huang X, Tu J, Yang D. *Mater Res Bull*, 2009, 44(1): 211~215.
- [55] Du N, Zhang H, Yu J, Wu P, Zhai C, Xu Y, Wang J, Yang D. *Chem Mater*, 2009, 21(21): 5264~5271.

## Thin Film Lithium-Ion Battery Assembly via Layer-by-Layer Technique

WANG Guo-jian<sup>1,2</sup>, GU Xian-ke<sup>1</sup>

(1. *School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;*

2. *Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials (Tongji University),  
Ministry of Education, Shanghai 200092, China)*

**Abstract:** Thin film lithium battery is a very important micro energy device, which has showed tremendous potential application. In order to further improve the performance of the thin film battery, it requires better assembling method. Layer-by-layer (LbL) technique provides a simple, safe and affordable route in assembling thin film electrolytes and electrodes. The technique is very important to construct nanoscale thin film which has showed unique property compared with bulk film. Here, we review the design of LbL films for electrolytes and electrodes and recent progress. Furthermore, material choice is significant to affect the properties of LBL battery. Hence, we review the recent progress of LBL film battery incorporating carbon nanotubes(CNT) due to its excellent electronic property.

**Key words:** Layer-by-Layer; Thin film; Lithium battery; Ionic Conductivity; Carbon nanotubes