

• 综述 •

原子转移自由基聚合在锂电池用聚合物电解质设计中的应用

刘朔含, 沈洁清, 潘辉, 李尧, 朱申敏*

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 聚合物电解质 (PE) 由于具有无液体渗漏、界面相容性好、热和化学稳定、制备工艺简单等优点, 成为下一代高能量密度锂电池用电解质的最佳候选。然而, 没有任何一种聚合物能同时满足锂电池用 PE 对于力学性能和电化学性能的要求, 因此人们通过共混、交联等手段来对 PE 基体的成分和结构进行改性, 以期提升 PE 的综合性能。通过传统的自由基聚合方法得到的 PE 基体的成分和结构不易控制, 阻碍了 PE 的理论和改进研究。原子转移自由基聚合 (ATRP) 技术通过活性种和休眠种之间的可逆平衡使自由基维持在较低浓度, 可以实现 PE 上接枝的支链分子量的调控和精细结构的设计, 为制备力学性能和电化学性能相协调的 PE 提供了有效途径。而且, 由于 ATRP 引发基团的可设计性, 在 PE 无机填料的改性和界面性能的优化上均具有突出的优势, 对于聚合物基纳米复合聚合物电解质膜的锂电池综合性能提升具有重要意义。本文综述了 ATRP 技术在 PE 的基体制备、填料改性及界面优化中的应用, 并对其未来发展方向做出了展望。

关键词: ATRP; PE; 结构设计; 填料改性; 界面优化

Application of Atom Transfer Radical Polymerization in the Design of Polymer Electrolytes for Lithium Batteries

LIU Shuo-han, SHEN Jie-qing, PAN Hui, LI Yao, ZHU Shen-min*

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Polymer electrolyte (PE) is attractive for the next generation of high energy density lithium batteries, with the advantages of no liquid leakage, good interface compatibility, thermal and chemical stability, and simple preparation process. Unfortunately, PE could not meet the requirements of both mechanical and electrochemical properties at the same time for lithium batteries. In order to improve the comprehensive properties of PE, PE matrix has been modified *via* blending, crosslinking and so on. It is known that the composition and structure of PE matrix obtained by traditional free radical polymerization are not easy to control, which hinders the application of PE. As a new polymerization technology, atom transfer radical polymerization (ATRP) can regulate the molecular weight and conduct structure design of polymers by maintaining the low concentration of free radicals through the reversible balance between active and dormant species. It provides an effective way for the preparation of PE with both high mechanical and electrochemical properties. Additionally, ATRP has outstanding features in the modification of inorganic filler and the optimization of interface performance, due to the designability of ATRP initiator group. This is of great significance for the improvement of the comprehensive performance of lithium battery with PE membrane based on polymer matrix nanocomposites. This review sum-

收稿: 2022-05-02; 修回: 2022-07-05

基金项目: 上海市科委自然科学基金 (21ZR1435700)

* 通讯联系人: 朱申敏 (1968-), 女, 教授, 博士生导师, 致力于生物精细结构的仿生制备及光、电磁特性响应研究, 多孔碳 (石墨烯) 基复合材料的制备及在能源、环境中的应用研究, 聚合物-无机纳米复合材料的设计和组装。

E-mail: smzhu@sjtu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.03.002

marizes the application of ATRP technology in the preparation of PE matrix, filler modification as well as interface optimization. The future development directions of ATRP used in PE are also prospected.

Keywords: ATRP; PE; Structural design; Filler modification; Interface optimization

随着全球化石燃料的消耗与日俱增,能源枯竭与环境污染已成为当今人类面临的主要挑战,对新能源的迫切需求将能量储存和转化设备的开发提升到重要的战略高度^[1]。锂电池由于质量轻、比容量高、循环寿命长且自放电率低等一系列优势,被认为是最具潜力的能量储存体系,已广泛应用于便携式电子设备、电动与混合动力汽车等各个领域^[2~6]。锂金属具有超高理论比容量(3860 mAh/g)和超低氧化还原电位(-3.04 V),是下一代高比能量锂电池的理想负极材料^[7,8]。然而,目前电池中使用的液态电解质通常含有易挥发、易燃烧的有机溶剂,存在着火、爆炸等安全隐患,限制了电池的使用寿命。此外,液体电解质难以承受高工作电压,与高活性金属锂反复反应形成不稳定的固体电解质界面(SEI)层,导致有害的锂枝晶生长,存在极大的安全隐患^[9~11]。用固态电解质代替传统的液体电解质有望解决电池的安全性问题,对于高能量密度锂电池的开发具有重要意义。固态电解质可分为无机固态电解质和聚合物电解质(PE)。相比于界面相容性和力学性能差的无机固态电解质,PE具有制备工艺简单、界面相容性好、热和化学稳定等优点,聚合物的柔性也可使其更好地适应电池循环过程中电极的体积膨胀,为高性能锂电池的开发提供了有力支撑^[12~15]。

聚合物基体是PE的重要组成部分^[16],其组成和结构对PE的力学和电化学性能有显著影响^[17,18]。目前研究和使用的聚合物基体包括聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚偏氟乙烯(PVDF)等^[19]。其中,PEO是最早被发现的PE基体材料,大量醚氧官能团的存在使其能与多种锂盐发生络合,具有较高的锂盐溶解度,但是PEO规整的结构导致其室温下的结晶度高、离子电导率低。PAN是一种稳定性好、耐热性好的聚合物,但是CN基团对于锂离子的强烈吸引导致其本身离子传导性差,且CN基团对锂金属不稳定。PMMA对锂金属稳定,但是仍然存在机械强度不足和结构稳定性较差的问题。PVDF具有较高的电化学稳定性,高介电常数有利于锂盐的溶解,但是结晶度高、不利

于离子导电。由此可见,聚合物的组成和结构直接决定着其性能,目前没有任何一种聚合物基体能同时满足PE对力学性能、电化学性能和界面相容性的要求,而且它们普遍存在着电化学窗口较窄的问题,严重阻碍了高能量密度锂电池的发展。因此,对聚合物基体成分、结构的调控,直接影响着其作为PE的应用。

传统的聚合物基体材料多由自由基聚合得到,聚合物的成分和结构并不可控,因此,聚合物成分结构与所得PE性能之间的关系也不甚明晰,无法通过顶层设计来实现PE力学性能与电化学性能的协调。原子转移自由基聚合(ATRP)一般以卤代烷烃为引发剂,以过渡金属盐和烷基胺的配合物为催化体系,是一种通过交替的“活化-去活”可逆反应,使得体系中游离基浓度处于极低,迫使不可逆终止反应降低到最低程度,而链增长反应可持续进行的“活性”/可控聚合手段^[20]。ATRP技术具有适用单体广泛、聚合过程简单、聚合过程可控等优点,自报道以来,实现了几乎所有适用于其他活性聚合单体和某些不适用于特定活性聚合单体的聚合,典型的如甲基丙烯酸丁酯和丙烯腈,这两种单体目前还不能通过氮氧调控的聚合反应实现活性聚合,还有丙烯酸酯、丙烯腈等极性单体难以实现阴离子活性聚合,而这些单体均可通过ATRP技术实现可控活性聚合制备均聚物,并成功制备出了嵌段、梳状、星形和超支化等结构的聚合物^[21~23]。将ATRP技术用于PE主链上接枝的支链分子量调控与结构设计,为高性能PE的开发和工业化应用提供了广阔前景。

目前的PE,在满足高能量密度、高安全固态锂电池的需求方面,仍存在不少的障碍,如怎样解决力学性能的提升与离子电导率降低的矛盾。为此,Zhao等^[24]通过一步交联法将聚乙二醇(PEG)包埋在交联纤维素中,得到了一种力学性能和电导率均优良的凝胶聚合物电解质(GPE)。Gou等^[25]通过两步法制备了交联纤维素网络与紫外固化聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)网络混合的双交联体系,加入液相增塑剂和锂盐后得到了0.91 MPa的抗拉强度和4.57 mS/cm的室温离子电导率。其中,在PE中添加无机填料可以在改

善其力学性能的同时降低基体结晶度、优化其电化学性能,是提升 PE 综合性能的重要手段^[26~29]。有报道称,在 PEO 基体中加入 $\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO) 填料可使其在室温下正常运行,而且,含有纳米级 LLZTO 颗粒($\sim 40\text{ nm}$)的复合电解质膜的室温电导率($2.1 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$)比微米级填料($10\text{ }\mu\text{m}$)的电导率($3.8 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$)大近两个数量级^[30]。但是,纳米尺度的填料往往易发生团聚,不仅不能起到预期效果,反而会严重损害电池的容量及循环寿命。有人利用 ATRP 对无机填料进行改性,在纳米颗粒表面接枝聚合物链段,可以实现其在聚合物基体中的良好分散,聚合物长链的化学链接也为 PE 性能的进一步提升创造了更多可能。

除聚合物基体的成分结构和无机填料的性质外,PE 与电极的界面相容性也是影响电池性能的重要因素。目前,锂枝晶的不可控生长已成为锂离子电池负极应用的最大障碍。将锂盐阴离子固定在聚合物基体上得到锂离子迁移数接近 1 的单离子导体,可以在极大程度上抑制浓差极化,进而抑制由电池内部不均匀电场引发的锂枝晶生长^[31,32]。利用 ATRP 技术,可以方便地将锂盐阴离子接枝在聚合物骨架上,得到结构可控的单离子导体,实现良好的界面性能。在锂金属表面制备人工固态电解质界面(SEI)膜也可以起到很好的负极保护作用,ATRP 可用于构建成分和结构均可控的人工 SEI 膜,促进锂离子在负极表面的均匀沉积,可在有效抑制锂枝晶的同时显著降低界面电阻。另外,ATRP 技术还可用于 PE 的原位合成,显著改善电极与电解质的界面相容性。

总之,ATRP 技术在锂电池用 PE 的设计和制备上具有广阔的应用前景,因此本文总结了 ATRP 技术在锂电池 PE 的基体制备、填料改性和界面优化中的研究进展,并对其进一步发展做出了展望。

1 ATRP 在 PE 基体制备中的应用

聚合物基体作为 PE 的重要组成部分,其成分和结构显著影响着 PE 的性能。因此,对 PE 上接枝的支链分子量调控及结构设计有着十分重要的现实意义。ATRP 作为一种可控自由基聚合手段,可以很好地达到这一目的。

典型的 ATRP 机理如图 1 所示^[33]:在引发阶段,处于还原态的过渡金属络合物 M^{n+}L_x 夺取有机卤化物 R-X 中的卤原子 X,生成氧化态过渡金属络合物

$\text{XM}^{n+1}\text{L}_x$ 和引发自由基 $\text{R}\cdot$,自由基 $\text{R}\cdot$ 引发单体 M 聚合形成活性种,活性种可继续引发单体聚合,也可从休眠种上夺取卤原子,自身形成休眠种,从而在活性种与休眠种之间建立一个可逆平衡。正是由于交替的“活化-失活”可逆反应,能使体系中的自由基浓度处于极低,迫使不可逆终止反应被降到最低程度,从而实现“活性”/可控自由基聚合。

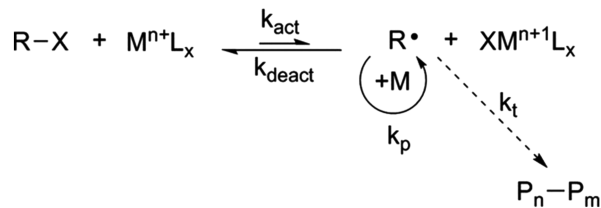


图 1 原子转移自由基聚合方程式^[33] (2011 Taylor & Francis 版权许可)

Figure 1 The atom transfer radical polymerization equilibrium (Reprinted with permission from Ref. [33]; Copyright 2011 Taylor & Francis)

1.1 ATRP 用于 PE 基体上接枝的支链分子量调控

聚合物的分子量及分子量分布显著影响着其力学性能。ATRP 反应进行的同时始终伴随着自由基活性种与大分子卤化物休眠种之间的可逆转换平衡,将自由基活性种限制在了很低的浓度,减少了增长链自由基之间的不可逆双分子终止副反应,使聚合过程得到了有效控制,从而可以实现更窄的分子量分布,相比自由基聚合更具优势。

通常,为了得到综合性能优良的 PE,其聚合物基体由硬段和软段两部分组成。其中硬段用来提供相应的力学强度,软段则起到传输锂离子的作用。利用 ATRP 技术可以精确地调整软硬段比例,找到 PE 性能随各组分含量的变化规律,实现 PE 力学性能和电化学性能的协调。Yu 等^[34]报道了一种采用 ATRP 技术在聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)上接枝聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯(PEGMA)链段,然后通过相转化法得到的多孔 PVD-HFP-g-PPEGMA GPE。如图 2 所示,随着 PEGMA 含量及平均分子量的增加,薄膜的孔结构变得更加致密均匀。GPE 的室温离子电导率也随着 PEGMA 含量及平均分子量的增加而增加,最高可达 $2 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 。Shi 等^[35]通过 ATRP 将 PMMA 成功固定在经多巴胺预处理的 PE 隔膜上,发现接枝后的 PE 隔膜表现出更好的热稳定性和电解液亲和性。随着接枝度的增加,电解质

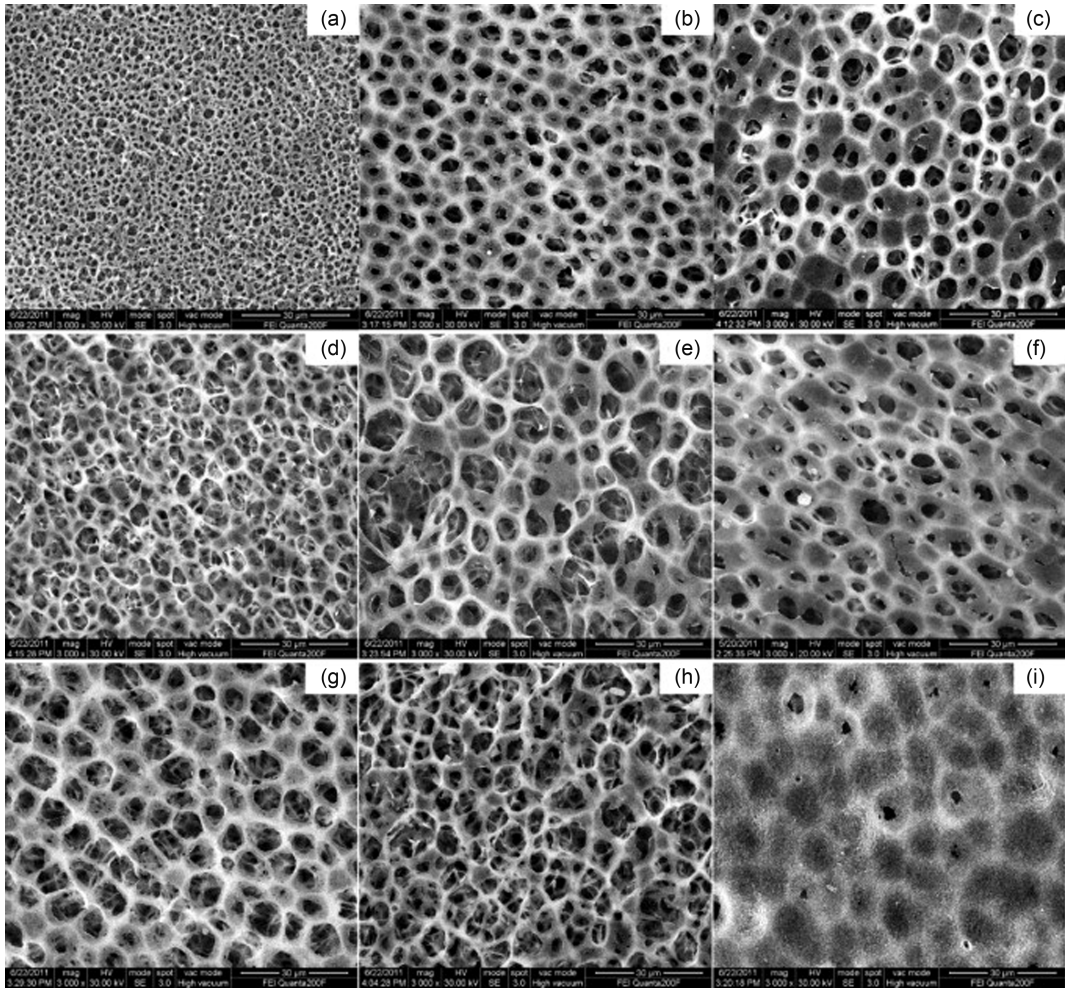


图2 PVDF-HFP-*g*-PPEGMA 微孔薄膜的 SEM 图: (a) PVDF-*g*-PEG₃₂₀ (70%); (b) PVDF-*g*-PEG₃₂₀ (50%); (c) PVDF-*g*-PEG₃₂₀ (30%); (d) PVDF-*g*-PEG₄₇₅ (70%); (e) PVDF-*g*-PEG₄₇₅ (50%); (f) PVDF-*g*-PEG₄₇₅ (30%); (g) PVDF-*g*-PEG₉₅₀ (70%); (h) PVDF-*g*-PEG₉₅₀ (50%); (i) PVDF-*g*-PEG₉₅₀ (30%)^[34] (2012 Elsevier 版权许可)

Figure 2 The SEM images of PVDF-HFP-*g*-PPEGMA microporous membranes: (a) PVDF-*g*-PEG₃₂₀ (70%); (b) PVDF-*g*-PEG₃₂₀ (50%); (c) PVDF-*g*-PEG₃₂₀ (30%); (d) PVDF-*g*-PEG₄₇₅ (70%); (e) PVDF-*g*-PEG₄₇₅ (50%); (f) PVDF-*g*-PEG₄₇₅ (30%); (g) PVDF-*g*-PEG₉₅₀ (70%); (h) PVDF-*g*-PEG₉₅₀ (50%); (i) PVDF-*g*-PEG₉₅₀ (30%) (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2012 Elsevier)

的室温离子电导率呈现出先升高后降低的趋势, 接枝度为 22% 时可获得最佳的综合性能。

1.2 ATRP 用于 PE 基体的结构设计

聚合物基体的结构对于 PE 的力学性能和电化学性能均有重要影响。降低基体结晶度、构建有效的离子传输通路, 是 PE 基体结构设计中需要考虑的要点。到目前为止, 研究者利用 ATRP 技术, 开发了一系列新型结构的 PE 基体, 包括嵌段、梳状及刷状、星形及超支化 PE, 展现出了较好的综合性能。

1.2.1 嵌段 PE

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, 可解决传统锂电池中阴离子的浓差极化问题, 改善电池的循环寿命。嵌段聚合物可以将聚锂盐阴离子与锂离子导体结合, 得到单离子导体。通过调整 ATRP 反应中的单体比例, 可以容易地调控聚合物中的锂离子含量。Shao 等^[36]采用聚醚为 ATRP 的大引发剂来引发 2, 3, 4, 5, 6-五氟苯乙烯的聚合, 然后用 NaSH 进行定量硫化, 随后氧化生成磺酸盐阴离子, 得到中间嵌段为聚环氧乙烷 (PEO) 或聚 (环氧乙烷-共-环氧丙烷) (PEOPO)、两端嵌段为聚 (2, 3, 5, 6-四氟苯乙烯-4-磺酸锂) (PPFSLi) 的三嵌段共聚物 (图 3a)。调整嵌段比例, 发现当 [O] :

[Li] = [18] : [1] 时, 60 °C 下的离子电导率可达 1.4×10^{-5} S/cm, 接近高温锂电池应用所需的导电水平。与此类似, Shao 等^[37]在用双向 PEO 大引发剂引发五氟苯乙烯(PFS)的聚合后, 采用三氟甲烷磺酰胺钠对氟原子进行定量的亲核芳香族取

代反应, 得到了以 PEO 为中心嵌段、聚(锂 2,3,5,6-四氟苯乙烯-4-三氟甲烷磺酰胺)为两端嵌段的三嵌段共聚物(图 3b)。结果表明, 当 [EO] : [Li] = 40 时, 70 °C 下的离子电导率为 5.7×10^{-6} S/cm。

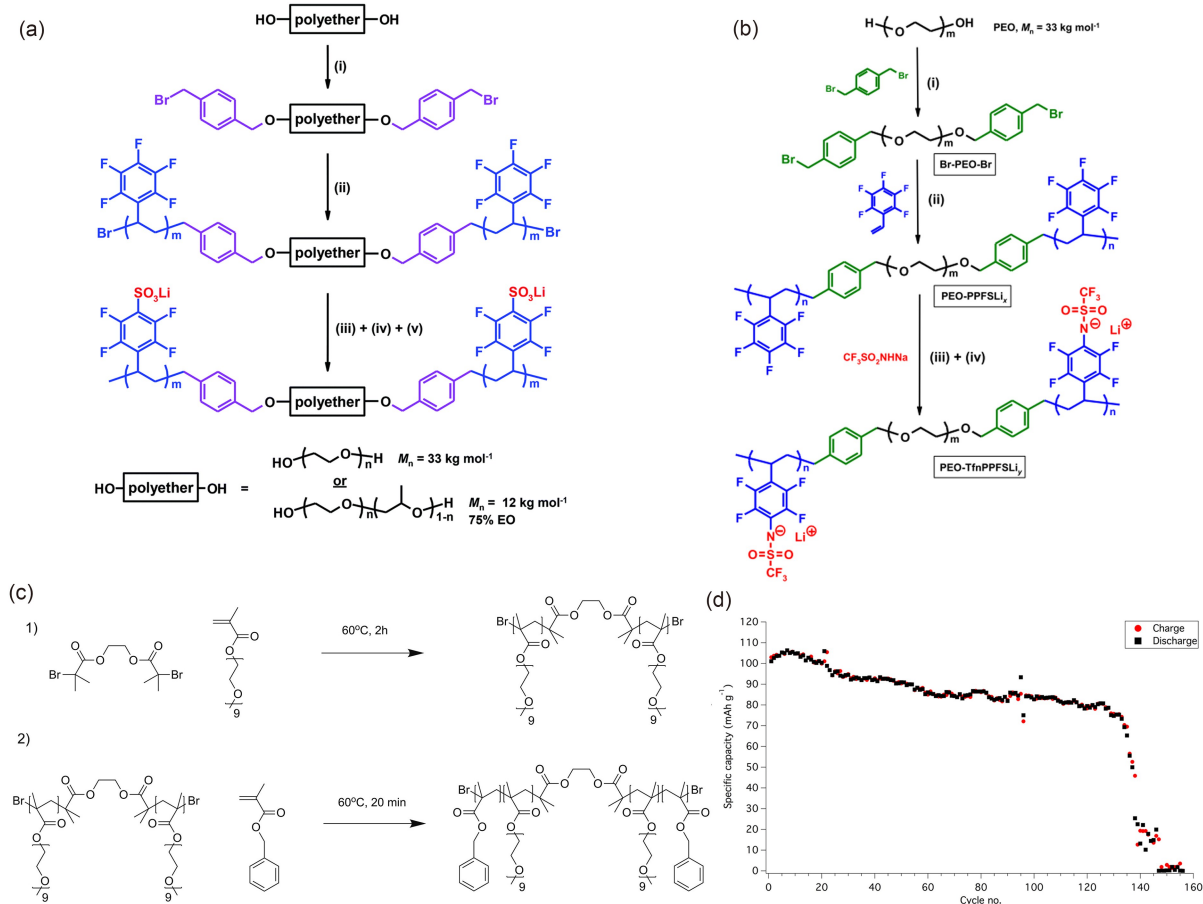


图 3 (a)PEO-PPFSLi 和 PEOPO-PPFSLi 三嵌段共聚物的合成^[36] (2017 The Royal Society of Chemistry 版权许可); (b)PEO-TfnPPFSLi 三嵌段共聚物的合成^[37] (2021 American Chemical Society 版权许可); (c)PBnMA-POEGMA-PBnMA 三嵌段共聚物的合成; (d)以 PBnMA-POEGMA-PBnMA 电解质组装的 Li/SPE/LiFePO₄ 半电池在 60 °C 和 0.1 C 下的循环^[38] (2018 Elsevier 版权许可)

Figure 3 (a) Synthetic pathway to PEO-PPFSLi and PEOPO-PPFSLi triblock copolymers (Reprinted with permission from Ref. [36]; Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry); (b) Synthetic pathway to PEO-TfnPPFSLi triblock copolymer (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright 2021 American Chemical Society); (c) Synthesis scheme for the PBnMA-POEGMA-PBnMA triblock copolymer; (d) Battery cycling of a Li/SPE/LiFePO₄ half-cell using the PBnMA-POEGMA-PBnMA electrolyte, operating at 60 °C and at 0.1 C (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2018 Elsevier)

嵌段聚合物也可以实现刚性链段与柔性链段的结合, 平衡力学性能与离子电导率的矛盾。Bergfelt 等^[38]以甲基丙烯酸苄酯(PBnMA)为刚性链段提供机械强度, 以低聚(乙二醇)甲基丙烯酸甲酯(POEGMA)为柔性链段促进锂离子传输, 利用 ATRP 制备了三嵌段共聚物 PBnMA-POEGMA-PBnMA(图 3c), 并将其用作锂离子电

池全固态聚合物电解质(SPE)。软段和硬段比例调整和微相分离使其实现了力学性能和电化学性能的协调统一。将其组装成 Li/SPE/LiFePO₄ 半电池, 在 60 °C 下, 以 0.1 C 的倍率放电, 可以产生 100 mAh/g 的容量并稳定循环 140 次(图 3d)。

1. 2. 2 梳状及刷状 PE

梳状及刷状的 PE 通常是在刚性骨架上接枝柔性链段, 利用梳状或刷状结构构建锂离子快速传输通道, 降低基体结晶度和玻璃化转变温度, 从

而显著提升离子电导率。

Daigle 等^[39]先将苯乙烯(St)和 4-乙烯基醚(VA)进行阴离子聚合,然后用 ATRP 接枝 PEG-MA,最后通过简单的溶液浇铸法得到梳状 SPE。该 SPE 的室温离子电导率在 10^{-5} S/cm 左右,但高倍率下的循环性能较差。Moon 等^[40]通过 ATRP 制备了聚偏氯乙烯(PVDC)上接枝 PMMA 的双亲性梳状聚合物(PVDC-*g*-PMMA),其中疏水的 PVDC 和亲水的 PMMA 发生了纳米相分离,与 LiTFSI 复合,可实现 1.3×10^{-4} S/cm 的室

温离子电导率。Shi 等^[41]将纤维素微晶溶解在离子液体中,利用 2-溴丙基溴对纤维素进行改性,得到 ATRP 的大引发剂,随后将聚(聚(乙二醇)甲基丙烯酸甲酯)(PPEGMA)接枝在纤维素上,通过简单的溶液浇铸法得到自支撑的刷状纤维素基全固态聚合物电解质(CSSPE)(图 4a)。该电解质膜具有很好的微观有序性,刷状结构有利于形成离子传输通道,30 °C 下可获得 8×10^{-5} S/cm 的离子电导率。以该电解质组装的全固态锂金属电池具有良好的循环和倍率性能(图 4b 和 4c)。

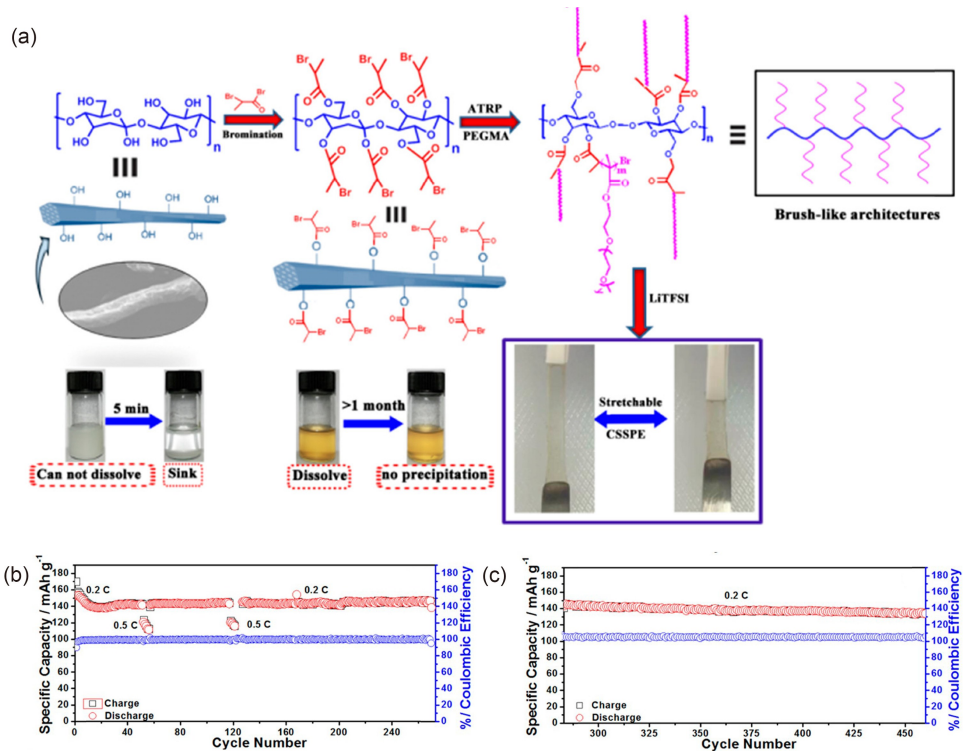


图 4 (a)刷状纤维素基聚合物的合成;(b)LFP/CSSPE/Li 电池在不同倍率下的长循环性能;(c)电池在 0.2 C 下的循环性能(接图 b)^[41](2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 (a) The synthetic route of the cellulose-based polymer with brush-like architectures; (b) Long cycle performance of the LFP/CSSPE/Li cell at different C-rates; (c) Cycle performance of the cell at 0.2 C (continuation of panel b) (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright 2020 American Chemical Society)

1.2.3 星形及超支化 PE

除嵌段结构及梳状结构外,星形及超支化结构也被用于锂电池 PE 的制备。Zheng 等^[42]通过阴离子聚合合成了含羟基的超支化聚缩水甘油(HPG),然后与 2-溴异丁基溴化物反应生成大引发剂 HPG-Br。最后,以 PEGMA 为原料进行 ATRP,成功制备了超支化星形聚合物(HPG-PPEGMA)。将该聚合物和 LiTFSI 混合得到 PE,在 30 °C 下可获得 1×10^{-4} S/cm 的离子电导率,分解温度高达 374 °C。Xiao 等^[43]用酯化改性的 α -环糊精(α -CD)引发 ATRP,在其上接枝了

PMMA 长链,得到了星形网络聚合物(α -CD-(PMMA)₁₈)。加入锂盐和液相增塑剂后,室温下离子电导率可达 1.63×10^{-3} S/cm。

星形和超支化结构也是降低基体结晶度、构建锂离子传输通路的有效手段。与相应的线形结构相比,星形及超支化的 PE 可以获得更优越的电化学性能。Wang 等^[44]报道了一种通过 ATRP 制备的聚合度可控的盘型液晶基六臂星形聚合物(DLC-(PS-*b*-PPEGMA)₆),并将其用作锂离子电池的 SPE(图 5a)。三亚苯(盘型液晶)因其优异的自组装行为而被选作六臂星形聚合物的核。在各

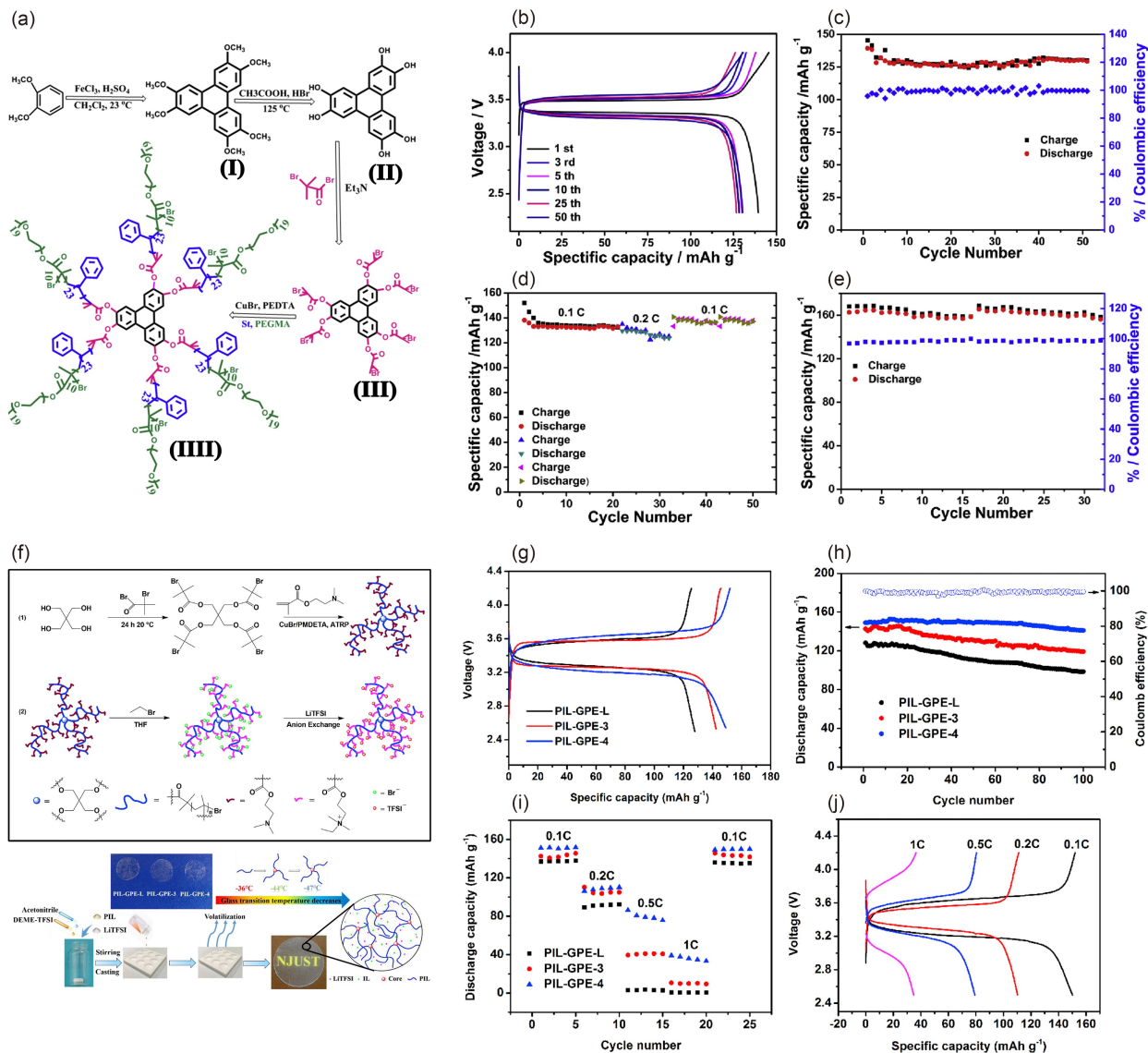


图 5 (a) DLC-((PS)₂₃-b-(PPEGMA)₁₀)₆ 的合成; (b) Li/DLC/LiTFSI([EO]/[Li]=24)/LFP 在 0.1 C 下的充放电曲线; (c) LFP/DLC-(PS-b-PPEGMA)₆/Li 电池在 0.1 C 下的循环性能; (d) 电池在 0.1 C 和 0.2 C 下的比容量; (e) LFP/DLC-(PS-b-PPEGMA)₆/Li 电池的平均放电容量在 160 mAh/g 以上^[44] (2018 Elsevier 版权许可); (f) 星形四臂 PIL-4 的合成及 PIL-GPEs 的制备; 以 PIL-GPE-L, PIL-GPE-3 和 PIL-GPE-4 组装的 LiFePO₄/Li 电池的 (g) 首次充放电曲线, (h) 循环性能和 (i) 倍率容量; (j) LiFePO₄/PIL-GPE-4/Li 电池在不同倍率下的充放电性能^[45] (2019 Elsevier 版权许可)

Figure 5 (a) Synthetic route for DLC-((PS)₂₃-b-(PPEGMA)₁₀)₆; (b) Charge and discharge profiles of Li/DLC/LiTFSI([EO]/[Li]=24)/LFP at 0.1 C; (c) The cycle performance of the LFP/DLC-(PS-b-PPEGMA)₆/Li cell at 0.1 C; (d) Specific capacity of the battery at the current densities of 0.1 and 0.2 C; (e) The LFP/DLC-(PS-b-PPEGMA)₆/Li cell has an average discharge capacity above 160 mAh/g (Reprinted with permission from Ref. [44]; Copyright 2018 Elsevier); (f) Synthetic approach for star-shaped four-arm PIL-4 and schematic representation of the fabrication of PIL-GPEs; (g) Initial charge and discharge profiles, (h) cycling performances and (i) C-rate capacities for LiFePO₄/Li batteries assemble using PIL-GPE-L, PIL-GPE-3 and PIL-GPE-4; (j) Charge-discharge performance of LiFePO₄/PIL-GPE-4/Li battery at different C-rates (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright 2019 Elsevier)

向同性相转变温度以下, 由于芳香核之间强烈的 π - π 相互作用, 有序纳米柱可以按位置顺序排列形成超结构, 刚性核和柔性链段发生纳米相分离,

形成了有效的离子传输通道。该 SPE 由于其柔性臂和长程分子取向, 离子电导率 (1.46×10^{-4} S/cm, 30 °C) 可以达到传统线形嵌段共聚物基 SPE 的 8

倍以上。另外,这种星形聚合物成膜性能好,有宽的电化学窗口(5.1 V)和较高的离子迁移数(0.37)。以该 SPE 组装的电池可实现高度可逆的电化学反应和杰出的循环性能(图 5b~5e)。Zhou 等^[45]以聚(2-(二甲基乙基氨基)甲基丙烯酸乙酯)双(三氟甲基磺酰亚胺)(P(EtDMAEMA-TFSI))为原料,通过 ATRP 和离子交换法制备了具有三臂和四臂结构的星形聚离子液体(PIL-3 和 PIL-4)。随后,制备了以 PIL 为基体、离子液体(DEME-TFSI)为增塑剂、LiTFSI 为锂盐的 GPEs(图 5f)。与相同元素的线形 PIL 相比,分支的增加降低了 GPEs 的结晶度和玻璃化转变温度。因此,星形 GPEs(PIL-GPE-3 和 PIL-GPE-4)的离子电导率、电化学窗口和离子迁移数明显优于线形对比样品。Li/PIL-GPE-4/LiFePO₄ 在 0.1 C 下的放电比容量为 151 mAh/g,在 60 °C 下循环 100 次后容量保留率为 93.6%,库伦效率约 99%(图 5g~5j)。

星形结构还可进一步形成交联网络或者与无机填料共混得到复合聚合物电解质,进一步提升 PE 的综合性能。Tong 等^[46]利用 ATRP 制备了 PEGMA 和甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚的三臂星形聚合物(3PPEGM-co-GMA),随后在 LiTFSI 存在的条件下,让该三臂聚合物同时与双酚 A 二缩水甘油醚(BPDE)和聚醚二胺(ED2003)反应,得到了全固态的互穿网络聚合物电解质(图 6a),获得了室温下高于 10^{-5} S/cm 的离子电导率、高的氧化稳定性(4.5 V versus Li/Li⁺)和优越的对锂稳定性。组装成以 LiFePO₄ 为正极的锂金属电池,在 60 °C 下以 0.1 C 的倍率放电,首次放电容量可达 156.2 mAh/g,能以高达 99% 的库伦效率稳定循环 200 次以上。Ma 等^[47]以八氯丙基多面体低聚倍半硅氧烷(OCP-POSS)为引发剂,通过 ATRP 制备了星形的笼状多面体低聚倍半硅氧烷-(聚(甲基丙烯酸甲酯)-聚(聚(乙二醇)甲基丙烯酸甲酯))₈(POSS-(PMMA-PPEGMEM)₈),之后将其与 Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂(LLZTO)进行共混,得到了复合聚合物电解质薄膜(LP-CPEM)(图 6b)。其中,PMMA 链段可以提供优良的力学性能,PEGMEM 链段可以形成锂离子传输通道,LLZTO 填料可以降低基体结晶度,促进离子传导,提升薄膜力学强度。当 LLZTO 的含量为 7.5 wt% 时,该电解质在 30 °C 下的离子电导率可

达 3.8×10^{-4} S/cm,电压窗口达 5.2 V,离子迁移数接近 1。组装成锂对称电池,在 0.1 mA/cm² 的电流密度下可稳定循环 1000 h 以上。(图 6c~6f)。以该电解质组装的全固态电池也展现出优异的循环稳定性和倍率性能,显著抑制了锂枝晶的生长(图 6g~6j)。

2 ATRP 在 PE 填料改性中的应用

利用 ATRP 技术在无机填料表面接枝长链聚合物获得有机/无机杂化填料,可以实现纳米尺度填料在基体中的均匀分散,使其改性效果得到最大程度的发挥。另外,相比于传统的小分子改性,聚合物长链的成分可控性为其他功能性的创造提供了空间,对于 PE 性能的进一步提升及功能化设计均具有重要意义。

Zhao 等^[48]采用表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)技术将聚苯乙烯磺酸锂刷(LiPSS)通过化学键固定在二氧化硅纳米颗粒上,随后将其与聚氯乙烯(PVC)混合,原位聚合得到复合聚合物电解质。该电解质的室温离子电导率为 7.2×10^{-4} S/cm,高于以未改性二氧化硅纳米颗粒为填料的电解质及纯 PVC 电解质。Sovizi 等^[49]通过电子转移再生活化剂 ATRP(ARGET-ATRP)合成了以二氧化硅为核心、聚乙烯基苯磺酸盐为壳层的核壳二氧化硅纳米颗粒,并将其加入到 PVDF 基体中,用作锂硫电池的 PE。在室温下,复合材料的离子电导率高达 1.1 mS/cm。Morinaga 等^[50]通过 SI-ATRP 将可聚合的离子液体 *N,N*-二乙基-*N*-(2-甲基丙烯酰乙基)-*N*-甲基双(三氟甲基磺酰)亚胺(DEMM-TFSI)成功接枝在单分散二氧化硅颗粒的表面,制备了 SPE 薄膜,获得了较高的离子电导率。

特定链段的接枝还可以改善聚合物基体与液相增塑剂的亲和性。Cui 等^[51]报道了一种二氧化钛表面接枝 PMMA 的有机/无机杂化纳米复合材料(PMMA-*g*-TiO₂)。将该材料与 PVDF 混合进行静电纺丝,制备成复合纳米纤维膜,然后浸入液体电解质中,得到 GPEs。发现杂化纳米复合材料增加了薄膜对液体电解质的亲和性(图 7a 和 7b),能有效抑制 PVDF 的结晶,所得的 GPEs 在 20 °C 下的离子电导率为 2.95×10^{-3} S/cm。Jamalpour 等^[52]通过 ATRP 分别在 SiO₂ 纳米粒子上成功接枝了 PMMA 和聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸羟乙酯)(PMMA-*co*-HEMA),得到了 SiO₂-*g*-PMMA 和

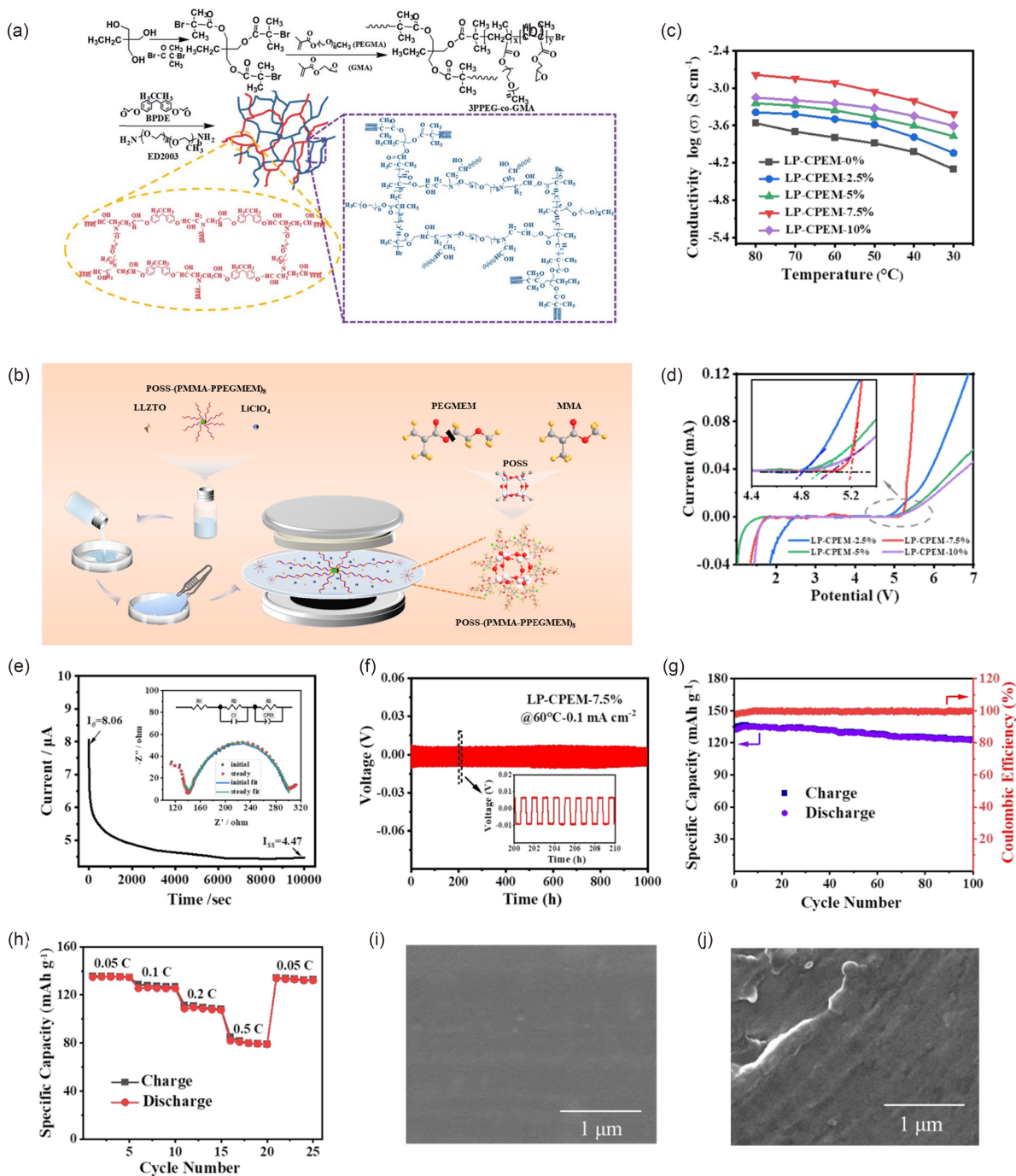


图 6 (a) 互穿网络固态聚合物薄膜的合成^[46] (2018 The Royal Society of Chemistry 版权许可); (b) 星形 POSS-(PMMA-PPEGMEM)₈ 的合成及 LP-CPEM 的制备; 具有不同 LLZTO 含量的 LP-CPEM 的 (c) 离子电导率和 (d) LSV 曲线; (e) 含有 7.5 wt% LLZTO 的 LP-CPEM 在 50 °C 的极化曲线; (f) 60 °C 时, Li/LP-CPEM-7.5%/Li 在 0.1 mA/cm² 电流密度下的恒电流循环; Li/LP-CPEM-7.5%/LiFePO₄ 在 (g) 0.1 C 下的循环和 (h) 倍率曲线; Li/LP-CPEM-7.5%/LiFePO₄ 中 (i) 原始 Li 和 (j) 循环 100 次后的 Li 负极表面^[47] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 6 (a) Synthesis of the interpenetrating network solid polymer membrane (Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright 2018 The Royal Society of Chemistry); (b) Schematic diagram of preparation process of LP-CPEM and synthesis of star-shaped POSS-(PMMA-PPEGMEM)₈; (c) Ionic conductivity, and (d) LSV curves of LP-CPEM with different LLZTO contents; (e) Polarization curve of LP-CPEM with LLZTO content of 7.5 wt% at 50 °C; (f) Galvanostatic cycling of a Li/LP-CPEM-7.5%/Li symmetrical cell with a current density of 0.1 mA/cm² at 60 °C; (g) Cycle curve at current density of 0.1 C, (h) rate cycle curve of Li/LP-CPEM-7.5%/LiFePO₄, and the surface of pristine Li (i) and Li anode after 100 cycling of Li/LP-CPEM-7.5%/LiFePO₄ (j) (Reprinted with permission from Ref. [47]; Copyright 2021 American Chemical Society)

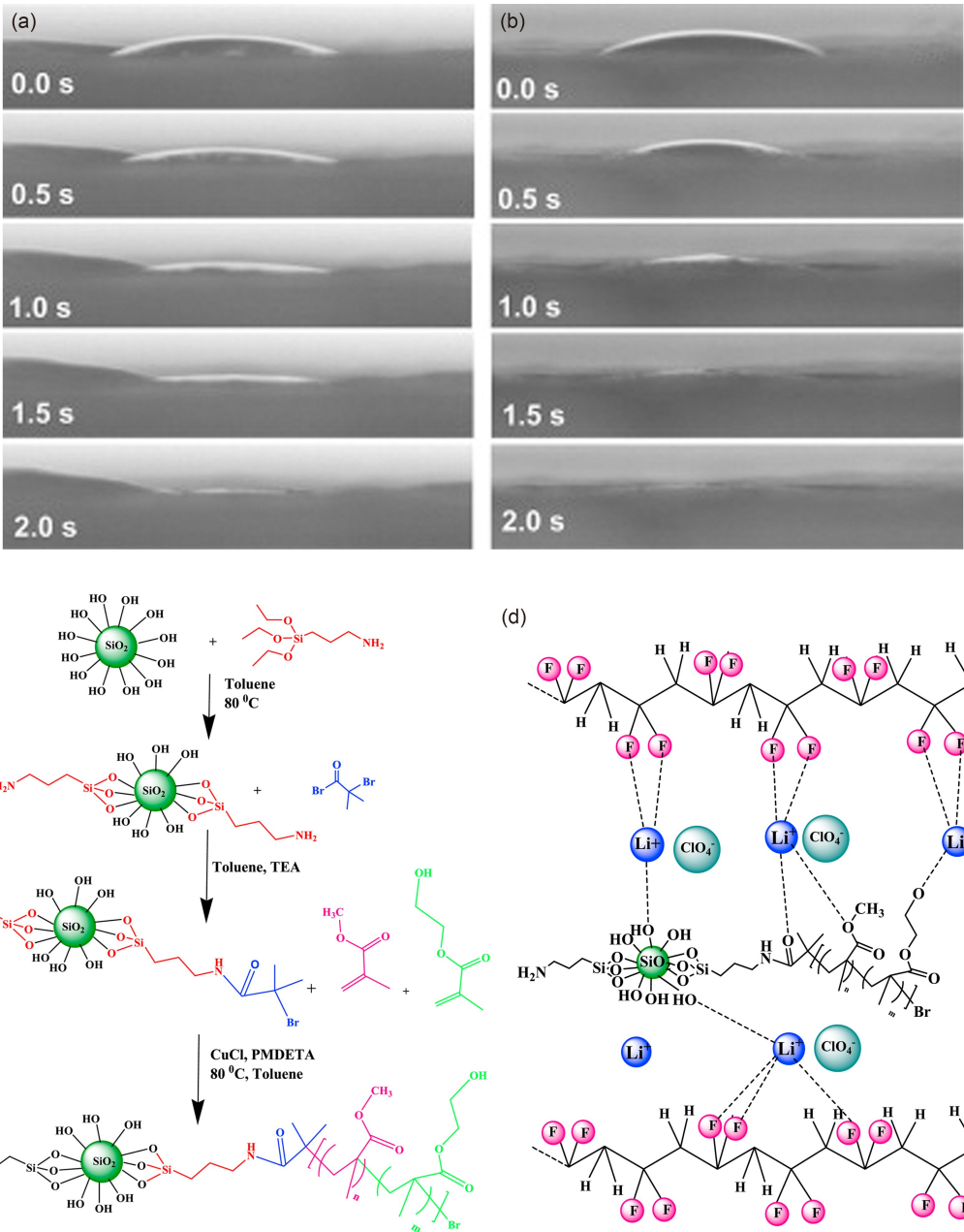


图 7 (a)电纺 PVDF 膜和(b)电纺 PVDF/PMMA-*g*-TiO₂ 复合纳米纤维膜与液体电解质的接触角随时间的变化^[51] (2013 Elsevier 版权许可);(c)用 ATRP 引发剂改性 SiO₂ 纳米颗粒;(d)SiO₂-*g*-(PMMA-*co*-HEMA)/PVDF GPEs 中的相互作用^[52] (2020 Elsevier 版权许可)

Figure 7 The evolution of contact angles of the liquid electrolyte with time on (a) electrospun PVDF membrane and (b) electrospun PVDF/PMMA-*g*-TiO₂ composite nanofibrous membrane (Reprinted with permission from Ref. [51]; Copyright 2013 Elsevier); (c) Modification of SiO₂ nanoparticle with ATRP initiator; (d) Schematic illustration of some interactions in the SiO₂-*g*-(PMMA-*co*-HEMA)/PVDF GPEs (Reprinted with permission from Ref. [52]; Copyright 2020 Elsevier)

SiO₂-*g*-(PMMA-*co*-HEMA)有机/无机杂化纳米颗粒(图 7c),然后将之与 PVDF 共混,通过相转化法得到了不同粒子改性的 GPE 薄膜。研究表明, PHEMA 链中的羟基以及 PMMA 和 PHEMA 链中的 CH₃OCO—基团可以增加薄膜对电解质的吸

收(图 7d),有效提高 GPE 的电化学性能。所得 GPE 的室温下离子电导率可达 2.63 mS/cm,电化学稳定窗口可达 4.8 V(versus Li/Li⁺)。将该 GPE 组装成 Li/LiMn₂O₄ 电池,展现出优异的循环稳定性和倍率性能。

3 ATRP 在 PE 界面优化中的应用

锂枝晶的不可控生长严重阻碍了高比能量锂金属负极的应用,构建单离子导体、引入人工 SEI 层,都是抑制枝晶生长、改善界面性能的有效途径。另外,PE 的原位合成可以实现电极与电解质的紧密结合,显著降低界面电阻,对于界面性能的提升也具有十分重要的意义。

ATRP 可以实现结构设计和单离子导体的有机结合,相比传统的单离子导体构建方法更具优势。Zhou 等^[53]用多孔细菌纤维素(BC)膜与 2-溴

异丁酰溴反应,生成引发剂改性的 BC 膜(BC-Br),再利用 SI-ATRP 在 BC 纳米纤维上依次接枝聚锂盐(PLiSTFSI)和聚(乙二醇甲醚甲基丙烯酸)(PEGM),得到刷状的单离子导体准固态聚合物电解质(BC-*g*-PLiSTFSI-*b*-PEGM/P)。刚性的 BC 骨架保证了超强的力学性能,PLiSTFSI 用以提供锂离子,PEGM 则可以促进锂盐解离,提升电导,改善与电极的界面相容性(图 8a)。组装成锂对称电池,在电流密度 1 mA/cm^2 和容量 1 mAh/cm^2 的条件下可稳定循环 3300 h 以上。

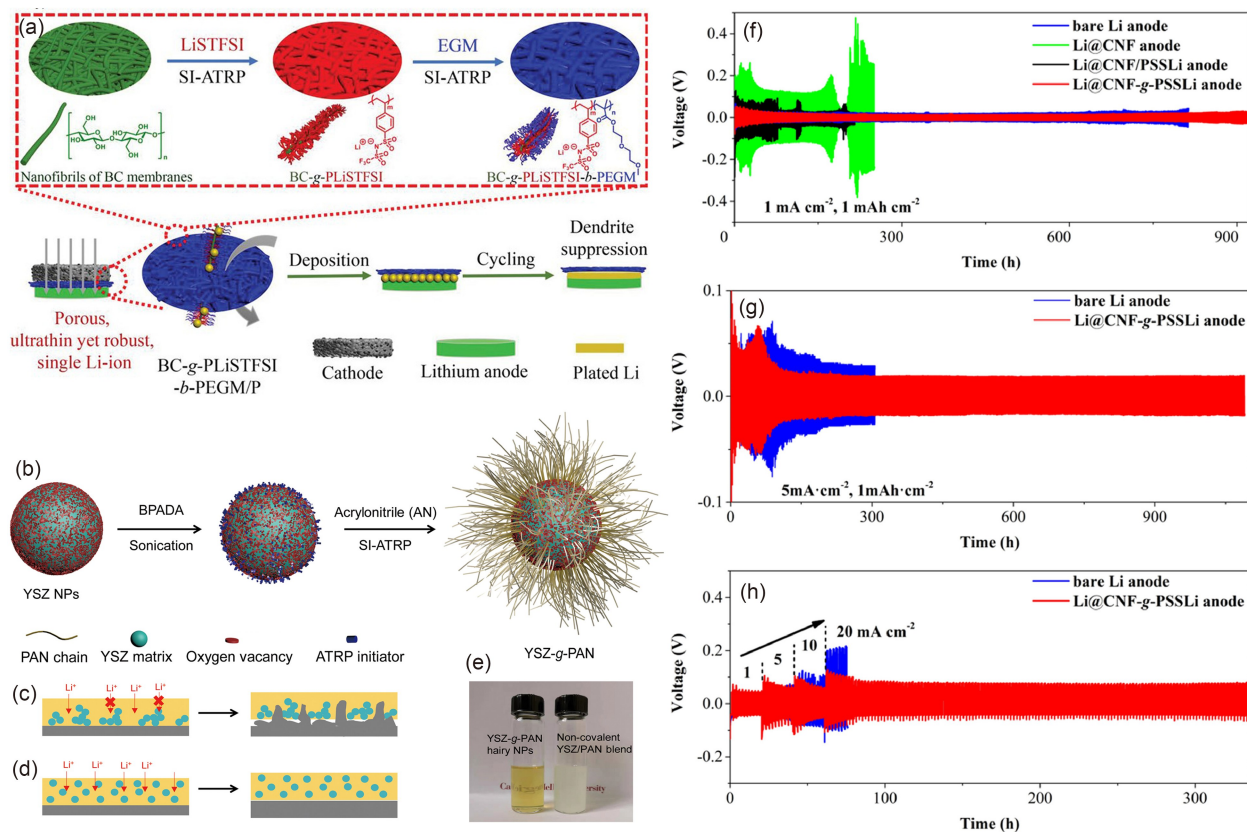


图 8 (a)BC-*g*-PLiSTFSI-*b*-PEGM/P 的结构及在固态锂金属电池中的脱/嵌锂行为^[53] (2021 John Wiley and Sons 版权许可);(b)YSZ-*g*-PAN 杂化纳米粒子的合成路线;(c)由 YSZ NPs 和 PAN/LiClO₄ 非共价共混得到的非均匀涂层导致不均匀的锂沉积;(d)采用 YSZ-*g*-PAN/LiClO₄ 均匀混合涂层可获得无枝晶锂沉积;(e)无机含量为 24.6 wt% 的 YSZ-*g*-PAN 杂化 NPs 的透明溶液 (3 wt%) 分散在 DMF 中(左)和组成相同的 YSZ-*g*-PAN 的非共价共混溶液分散在 DMF 中(右)^[54] (2020 Elsevier 版权许可);(f) 1 mAh/cm^2 , 1 mA/cm^2 和 (g) 5 mAh/cm^2 , 5 mA/cm^2 条件下锂脱嵌过程的电压-时间曲线;(h) 在 1, 5, 10 和 20 mA/cm^2 的不同电流密度下充/放电 1 h 得到的锂脱嵌过程电压-时间曲线^[55] (2021 Elsevier 版权许可)

Figure 8 (a) Schematic illustration of structure and Li stripping-plating behaviors in solid-state Li-metal batteries with BC-*g*-PLiSTFSI-*b*-PEGM/P (Reprinted with permission from Ref. [53]; Copyright 2021 John Wiley and Sons); (b) Synthetic route to YSZ-*g*-PAN hairy nanoparticles; (c) Non-uniform coating prepared from a non-covalent blend of YSZ NPs and PAN/LiClO₄ leads to uneven lithium deposition; (d) Uniform hybrid coating using YSZ-*g*-PAN/LiClO₄ leads to dendrite-free lithium deposition; (e) Transparent solution (3 wt%) of YSZ-*g*-PAN hairy NPs with 24.6 wt% inorganic content dispersed in DMF (left) and opaque dispersion in DMF of non-covalent blend of YSZ NPs and PAN with identical composition (right) (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright 2020 Elsevier); Voltage-time profiles of Li plating/stripping processes with a capacity of (f) 1 mAh/cm^2 at 1 mA/cm^2 and (g) 5 mAh/cm^2 at 5 mA/cm^2 ; (h) Voltage-time profiles of Li plating/stripping processes at different current densities of 1, 5, 10 and 20 mA/cm^2 with charging/discharging for 1 h (Reprinted with permission from Ref. [55]; Copyright 2021 Elsevier)

利用 ATRP 可以制备成分和结构均可控的人工 SEI 膜,同时实现界面的良好粘附及锂离子的均匀沉积。Li 等^[54]采用 SI-ATRP 将聚丙烯腈(PAN)共价接枝在氧化钇稳定的氧化锆纳米粒子(YSZ NPs)上,制备了一种新型的富含氧空位的杂化纳米粒子人工 SEI 膜(图 8b)。和 YSN/PAN 共混得到的 SEI 相比,通过 SI-ATRP 得到的 YSN-g-PAN 可以有效防止粒子团聚和相分离,获得更均匀的 SEI 层,实现更好的锂枝晶抑制效果(图 8c~8e)。另外,星形结构有效降低了 PAN 链的结晶和缠结,提升了 SEI 膜的室温离子电导率($>1 \times 10^{-4}$ S/cm)。恒电流循环测试表明,该 SEI 膜有效抑制了锂枝晶的生长,在 3 mA/cm^2 的电流密度、 3 mAh/cm^2 的能量密度下,可以保持低的过电势(20 mV)稳定循环 2500 h 以上。Zeng 等^[55]通过 SI-ATRP 在 CNF 上接枝了聚对苯磺酸锂(PSSLi),合成了刷状聚合物(CNF-g-PSSLi),采用简单的滴铸法让其在锂金属表面形成人工 SEI 膜。由于特殊的分子拓扑结构和多组分的协同作用,所制备的 CNF-g-PSSLi 膜可以同时实现高机械强度、高离子电导率和低界面阻抗。带负电荷的 $-\text{SO}_3^-$ 基团与带负电荷的锂枝晶尖端之间存在强的静电斥力,对锂枝晶的持续生长产生了明显的抑制作用。组装成锂对称电池,可在超高电流密度(20 mA/cm^2)和超高面容量(20 mAh/cm^2)的条件下实现稳定的循环(270 h)(图 8f~8h)。

锂电池 PE 的原位合成通常是采用 AIBN 等热引发剂引发自由基聚合,不仅结构不可控,而且所需温度较高,容易引起锂盐分解,同时产生大量气体,影响电池性能。ATRP 技术可以实现常温下的 PE 原位聚合,减少产气量,相比传统热引发具有显著优势。Yu 等^[56]把锂盐当作 ATRP 的催化剂,避免了传统 ATRP 技术中催化剂残留对于电池性能的不利影响,以 18-冠-6-醚(18CE6)为增塑剂、纤维素骨架为支撑,原位引发了 PEGMA 和单体 MMA 的聚合,进一步调整引发剂种类及各组分比例,将单体残留率降低至 18.5%,使残留单体以小分子增塑剂的形式存在。将该电解质与 AIBN 引发得到的无规共聚电解质进行对比,发现利用 ATRP 得到的 PE 具有更高的离子电导率。组装成 Li/LiFePO_4 电池,在 0.2 C 的放电倍率下可获得 166.5 mAh/g 的初始放电容量,290 次循环后放电容量仍保持在 155.3 mAh/g 。Lee 等^[57]

以聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯(PEGMEM)和聚乙二醇二甲基丙烯酸甲酯(PEGDMA)为原料,利用 ATRP 在室温下原位合成了 GPE。循环伏安测试中没有出现副反应的氧化还原峰,由此推断 CuBr 催化剂对于 GPE 的稳定性没有明显影响。电解质中盐的浓度和聚合物的比例直接影响其离子电导率, 30°C 下最高的离子电导率可达 2.1 mS/cm 。虽然 ATRP 技术实现的 PE 原位制备相较于传统热聚合而言具有突出优势,但是其催化剂及单体残留对于电池性能的影响还没有得到系统的研究,如何克服这一问题也是未来需要重点关注的研究方向。

4 结论与展望

ATRP 技术适用单体广泛、反应灵活、条件温和且对环境要求相对较低,可以实现聚合物上接枝的支链分子量及结构的精确控制,在锂电池用 PE 的设计中具有突出优势和广阔前景。利用 ATRP 技术,可以方便地研究聚合物上的支链分子量与电解质性能的关系,实现支链分子量的精确调控和性能的最优化。利用 ATRP 技术,还可以设计出一系列具有新型结构(嵌段结构、梳状及刷状结构、星形及超支化结构)的 PE 基体,实现刚性组分与柔性组分的化学键结合,构建高效的离子传输通路,为聚合物基体的顶层设计提供了有力工具。采用 ATRP 技术对纳米填料进行改性,可以在实现填料均匀分散的同时,精准地控制接枝聚合物的组成和结构,进一步提升 PE 的电化学性能甚至赋予 PE 特殊的功能性。此外,ATRP 技术也是构建单离子导体和人工 SEI 膜的有效手段,进一步将 ATRP 与原位技术结合,可以显著降低电极与电解质的界面电阻,更好地改善 PE 的界面性能。总之,将 ATRP 技术应用于 PE 的设计对于锂电池的能量密度提升、循环寿命延长均具有重要意义。

但是,ATRP 在 PE 设计中的大规模应用还存在一定的困难,如过渡金属络合物的残留、不能有效用于低活性单体等。未来 ATRP 在锂电池用 PE 设计中应用的研究重点可围绕以下几点展开:(1)拓宽单体的适用范围,开发高效、廉价的新型催化体系。目前 ATRP 使用的催化剂为过渡金属化合物,具有络合作用的单体会造成催化剂的减活甚至失活,进而使 ATRP 无法继续进行,因而 ATRP 不适用于具有络合作用的单体,如含羧基

的单体。然而羧基对于提升聚合物基体与液态电解质的亲和性具有重要作用,因此急需开发新型的催化体系以拓宽单体的适用范围。而且,传统 ATRP 中较高的催化剂用量会造成产物中的过渡金属络合物残留,导致聚合物老化,开发更高效的催化体系来减少催化剂用量、降低成本,是使 ATRP 实现工业化应用的有效途径;(2)对新型结构聚合物基体中的锂离子传输动力学进行深入研究,阐明离子传输通路的构建机制,为基体的结构设计指明方向;(3)探索 ATRP 技术在可降解生物基 PE 设计中的应用,开发出结构可控且环境友好的 PE 体系;(4)利用 ATRP 技术制备功能化和智能化的 PE,如阻燃、自修复 PE 等,进一步拓宽锂电池的应用领域;(5)探索新型的 ATRP 技术,如电化学介导的原子转移自由基聚合(e-ATRP)技术,在 PE 中的应用。e-ATRP 中活化剂和去活化剂的比例是由电极表面的电化学氧化还原过程精确控制的,所以可以通过调整电化学参量来控制聚合过程,而且 e-ATRP 提供了一种利用电沉积来实现催化剂去除的简便方法,在 PE 的原位可控合成上具有广阔的应用前景。然而目前鲜有将 e-ATRP 技术用于 PE 制备的相关报道,因此还有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] Armand, M.; Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature*, **2008**, 451(7179), 652-657.
- [2] Qian, J. F.; Adams, B. D.; Zheng, J. M.; Xu, W.; Henderson, W. A.; Wang, J.; Bowden, M. E.; Xu, S. C.; Hu, J. Z.; Zhang, J. G. Anode-free rechargeable lithium metal batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(39), 7094-7102.
- [3] Qian, G. Y.; Liao, X. B.; Zhu, Y. X.; Pan, F.; Chen, X.; Yang, Y. Designing flexible lithium-ion batteries by structural engineering. *ACS Energy Lett.*, **2019**, 4(3), 690-701.
- [4] Wu, F. X.; Maier, J.; Yu, Y. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(5), 1569-1614.
- [5] Wang, X. E.; Kerr, R.; Chen, F. F.; Goujon, N.; Pringle, J. M.; Mecerreyes, D.; Forsyth, M.; Howlett, P. C. Toward high-energy-density lithium metal batteries: opportunities and challenges for solid organic electrolytes. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(18), 1905219.
- [6] Goodenough, J. B.; Park, K. S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(4), 1167-1176.
- [7] Cheng, X. B.; Yan, C.; Chen, X.; Guan, C.; Huang, J. Q.; Peng, H. J.; Zhang, R.; Yang, S. T.; Zhang, Q. Implantable solid electrolyte interphase in lithium-metal batteries. *Chem*, **2017**, 2(2), 258-270.
- [8] Xin, S.; You, Y.; Wang, S. F.; Gao, H. C.; Yin, Y. X.; Guo, Y. G. Solid-state lithium metal batteries promoted by nanotechnology: progress and prospects. *ACS Energy Lett.*, **2017**, 2(6), 1385-1394.
- [9] Zhou, Q.; Dong, S. M.; Lv, Z. L.; Xu, G. J.; Huang, L.; Wang, Q. L.; Cui, Z. L.; Cui, G. L. Lithium metal batteries: a temperature-responsive electrolyte endowing superior safety characteristic of lithium metal batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(6), 2070023.
- [10] Jaumaux, P.; Liu, Q.; Zhou, D.; Xu, X. F.; Wang, T. Y.; Wang, Y. Z.; Kang, F. Y.; Li, B. H.; Wang, G. X. Deep-eutectic-solvent-based self-healing polymer electrolyte for safe and long-life lithium-metal batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(23), 9134-9142.
- [11] Zhang, S. S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions. *J. Power Sources*, **2013**, 231, 153-162.
- [12] Zhang, S. Z.; Liang, T. B.; Wang, D. H.; Xu, Y. J.; Cui, Y. L.; Li, J. R.; Wang, X. L.; Xia, X. H.; Gu, C. D.; Tu, J. P. A Stretchable and safe polymer electrolyte with a protecting-layer strategy for solid-state lithium metal batteries. *Adv. Sci.*, **2021**, 8(15), 2003241.
- [13] Zeng, Q. H.; Lu, Y.; Chen, P. P.; Li, Z. F.; Wen, X.; Wen, W.; Liu, Y.; Zhang, S. P.; Zhao, H. L.; Zhou, H. H.; Wang, Z. X.; Zhang, L. Y. J. Semi-interpenetrating-network all-solid-state polymer electrolyte with liquid crystal constructing efficient ion transport channels for flexible solid lithium-metal batteries. *Energy Chem.*, **2022**, 67, 157-167.
- [14] Long, L. Z.; Wang, S. J.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(26), 10038-10069.
- [15] Yu, X. W.; Liu, Y. J.; Goodenough, J. B.; Manthiram, A. Rationally designed PEGDA-LLZ-

- TO composite electrolyte for solid-state lithium batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(26), 30703-30711.
- [16] Arya, A.; Sharma, A. L. Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study. *Ionics*, **2017**, 23(3), 497-540.
- [17] Schausser, N. S.; Grzetic, D. J.; Tabassum, T.; Kliegle, G. A.; Le, M. L.; Susca, E. M.; Antoine, S.; Keller, T. J.; Delaney, K. T.; Han, S.; Seshadri, R.; Fredrickson, G. H.; Segalman, R. A. The role of backbone polarity on aggregation and conduction of ions in polymer electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(15), 7055-7065.
- [18] Wang, J. R.; Li, S. Q.; Zhao, Q.; Song, C.; Xue, Z. G. Structure code for advanced polymer electrolyte in lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(12), 2008208.
- [19] Zhu, M.; Wu, J. X.; Wang, Y.; Song, M. M.; Long, L.; Siyal, S. H.; Yang, X. P.; Sui, G. Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries. *J. Energy Chem.*, **2019**, 37, 126-142.
- [20] Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules*, **2012**, 45(10), 4015-4039.
- [21] Matyjaszewski, K. Advanced materials by atom transfer radical polymerization. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(23), 1706441.
- [22] Chmielarz, P.; Fantin, M.; Park, S.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Magenau, A. J. D.; Sobkowiak, A.; Matyjaszewski, K. Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization (eATRP). *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 69, 47-78.
- [23] Lou, Q.; Shipp, D. A. Recent developments in atom transfer radical polymerization (ATRP): methods to reduce metal catalyst concentrations. *ChemPhysChem*, **2012**, 13(14), 3257-3261.
- [24] Zhao, L. Z.; Fu, J. C.; Du, Z.; Jia, X. B.; Qu, Y. Y.; Yu, F.; Du, J.; Chen, Y. J. High-strength and flexible cellulose/PEG based gel polymer electrolyte with high performance for lithium ion batteries. *Memb. Sci.*, **2020**, 593, 117428.
- [25] Gou, J. R.; Liu, W. Y.; Tang, A. M. To improve the interfacial compatibility of cellulose-based gel polymer electrolytes: a cellulose/PEGDA double network-based gel membrane designed for lithium ion batteries. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 568, 150963.
- [26] Zhou, W. D.; Wang, S. F.; Li, Y. T.; Xin, S.; Manthiram, A.; Goodenough, J. B. Plating a dendrite-free lithium anode with a polymer/ceramic/polymer sandwich electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(30), 9385-9388.
- [27] Zhang, X. K.; Xie, J.; Shi, F. F.; Lin, D. C.; Liu, Y. Y.; Liu, W.; Pei, A.; Gong, Y. J.; Wang, H. X.; Liu, K.; Xiang, Y.; Cui, Y. Vertically aligned and continuous nanoscale ceramic-polymer interfaces in composite solid polymer electrolytes for enhanced ionic conductivity. *Nano Lett.*, **2018**, 18(6), 3829-3838.
- [28] Tan, S. J.; Zeng, X. X.; Ma, Q.; Wu, X. W.; Guo, Y. G. Recent advancements in polymer-based composite electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Electrochem. Energy Rev.*, **2018**, 1(2), 113-138.
- [29] Liu, W.; Lee, S. W.; Lin, D. C.; Shi, F. F.; Wang, S.; Sendek, A. D.; Cui, Y. Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires. *Nat. Energy*, **2017**, 2(5), 17035.
- [30] Zhang, J. X.; Zhao, N.; Zhang, M.; Li, Y. Q.; Chu, P. K.; Guo, X. X.; Di, Z. F.; Wang, X.; Li, H. Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide. *Nano Energy*, **2016**, 28, 447-454.
- [31] Zhang, H.; Li, C. M.; Piszcz, M.; Coya, E.; Rojo, T.; Rodriguez-Martinez, L. M.; Armand, M.; Zhou, Z. B. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46(3), 797-815.
- [32] Ma, Q.; Zhang, H.; Zhou, C. W.; Zheng, L. P.; Cheng, P. F.; Nie, J.; Feng, W. F.; Hu, Y. S.; Li, H.; Huang, X. J.; Chen, L. Q.; Armand, M.; Zhou, Z. B. Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on a super-delocalized polyanion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(7), 2521-2525.
- [33] Ayres, N. Atom transfer radical polymerization: a robust and versatile route for polymer synthesis. *Polym. Rev.*, **2011**, 51(2), 138-162.
- [34] Yu, S. C.; Chen, L.; Chen, Y. W.; Tong, Y. F. Microporous gel electrolytes based on amphiphilic poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for lithium batteries. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**,

- 258(11), 4983-4989.
- [35] Shi, J. L.; Fang, L. F.; Li, H.; Zhang, H.; Zhu, B. K.; Zhu, L. P. Improved thermal and electrochemical performances of PMMA modified PE separator skeleton prepared *via* dopamine-initiated ATRP for lithium ion batteries. *J. Membr. Sci.*, **2013**, 437, 160-168.
- [36] Shao, Z. C.; Jannasch, P. Single lithium-ion conducting poly (tetrafluorostyrene sulfonate)-polyether block copolymer electrolytes. *Polym. Chem.*, **2017**, 8(4), 785-794.
- [37] Shao, Z. C.; Nederstedt, H.; Jannasch, P. Styrenic BAB triblock copolymers functionalized with lithium (*N*-tetrafluorophenyl) trifluoromethanesulfonamide as solid single-ion conducting electrolytes. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, 4(3), 2570-2577.
- [38] Bergfelt, A.; Rubatat, L.; Brandell, D.; Bowden, T. Poly (benzyl methacrylate)-poly [(oligo ethylene glycol) methyl ether methacrylate] triblock-copolymers as solid electrolyte for lithium batteries. *Solid State Ion.*, **2018**, 321, 55-61.
- [39] Daigle, J. C.; Vijh, A.; Hovington, P.; Gagnon, C.; Hamel-Pâquet, J.; Verreault, S.; Turcotte, N.; Clément, D.; Guerfi, A.; Zaghib, K. Lithium battery with solid polymer electrolyte based on comb-like copolymers. *J. Power Sources*, **2015**, 279, 372-383.
- [40] Moon, J.; Cho, S.; Song, E.; Park, K. W.; Chae, Y.; Park, J. T. Designing double comb copolymer as highly lithium ionic conductive solid-state electrolyte membranes. *React. Funct. Polym.*, **2021**, 169, 105093.
- [41] Wang, S.; Zhang, L.; Zeng, Q. H.; Liu, X.; Lai, W. Y.; Zhang, L. Y. Cellulose microcrystals with brush-like architectures as flexible all-solid-state polymer electrolyte for lithium-ion battery. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, 8(8), 3200-3207.
- [42] Zheng, T.; Xing, Q.; Ren, S. T.; Zhang, L. Y.; Li, H. Y. A new hyperbranched star polyether electrolyte with high ionic conductivity. *Ionics*, **2015**, 21(4), 917-925.
- [43] Xiao, Q. Z.; Li, Z. H.; Gao, D. S.; He, T.; Zhang, H. L. Preparation and electrochemical performance of gel polymer electrolytes with a novel star network. *J. Appl. Electrochem.*, **2009**, 39(2), 247-251.
- [44] Wang, S.; Wang, A. L.; Yang, C. K.; Gao, R.; Liu, X.; Chen, J.; Wang, Z. N.; Zeng, Q. H.; Liu, X. F.; Zhou, H. H.; Zhang, L. Y. J. Six-arm star polymer based on discotic liquid crystal as high performance all-solid-state polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *Power Sources*, **2018**, 395, 137-147.
- [45] Zhou, N.; Wang, Y. F.; Zhou, Y.; Shen, J. Y.; Zhou, Y.; Yang, Y. Star-shaped multi-arm polymeric ionic liquid based on tetraalkylammonium cation as high performance gel electrolyte for lithium metal batteries. *Electrochim Acta*, **2019**, 301, 284-293.
- [46] Tong, Y. F.; Lyu, H. L.; Xu, Y. Z.; Prasad Thapaliya, B.; Li, P. P.; Sun, X. G.; Dai, S. All-solid-state interpenetrating network polymer electrolytes for long cycle life of lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(30), 14847-14855.
- [47] Ma, J. Y.; Ma, X. Y.; Luo, C. C.; Guan, X. H.; Chen, F.; Chen, Y. B.; Tu, J. W. $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ /star-shaped hybrid polyhedral oligomeric cage silsesquioxane polymer composite electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, 4(12), 14709-14717.
- [48] Zhao, B. T.; Lu, X.; Wang, Q.; Yang, J. F.; Zhao, J.; Zhou, H. H. Enhancing the ionic conductivity in a composite polymer electrolyte with ceramic nanoparticles anchored to charged polymer brushes. *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, 31(3), 831-835.
- [49] Sovizi, M. R.; Madram, A. R. Fabrication of a new gel polymer electrolyte containing core-shell silica-polyelectrolyte nanoparticles via activators regenerated by electron transfer atom transfer radical polymerization (ARGET-ATRP) for high-performance lithium-sulfur batteries. *Chem. Pap.*, **2017**, 71(1), 21-28.
- [50] Morinaga, T.; Honma, S.; Ishizuka, T.; Kamijo, T.; Sato, T.; Tsujii, Y. Synthesis of monodisperse silica particles grafted with concentrated ionic liquid-type polymer brushes by surface-initiated atom transfer radical polymerization for use as a solid state polymer electrolyte. *Polymers*, **2016**, 8(4), 146.
- [51] Cui, W. W.; Tang, D. Y.; Gong, Z. L. Electrospun poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl meth-

- acrylate) grafted TiO_2 composite nanofibrous membrane as polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, **2013**, 223, 206-213.
- [52] Jamalpour, S.; Ghahramani, M.; Ghaffarian, S. R.; Javanbakht, M. The effect of poly(hydroxyl ethyl methacrylate) on the performance of PVDF/P(MMA-co-HEMA) hybrid gel polymer electrolytes for lithium ion battery application. *Polymer*, **2020**, 195, 122427.
- [53] Zhou, M. H.; Liu, R. L.; Jia, D. Y.; Cui, Y.; Liu, Q. T.; Liu, S. H.; Wu, D. C. Yet robust single lithium-ion conducting quasi-solid-state polymer-brush electrolytes enable ultralong-life and dendrite-free lithium-metal batteries. *Adv. Mater.*, **2021**, 33 (29), 2100943.
- [54] Li, S. P.; Liu, T.; Yan, J. J.; Flum, J.; Wang, H.; Lorandi, F.; Wang, Z. Y.; Fu, L. Y.; Hu, L. M.; Zhao, Y. Q.; Yuan, R.; Sun, M. K.; Whitacre, J. F.; Matyjaszewski, K. Grafting polymer from oxygen-vacancy-rich nanoparticles to enable protective layers for stable lithium metal anode. *Nano Energy*, **2020**, 76, 105046.
- [55] Zeng, J. K.; Liu, Q. T.; Jia, D. Y.; Liu, R. L.; Liu, S. H.; Zheng, B. N.; Zhu, Y. L.; Fu, R. W.; Wu, D. C. A polymer brush-based robust and flexible single-ion conducting artificial SEI film for fast charging lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, **2021**, 41, 697-702.
- [56] Yu, L. P.; Zhang, Y.; Wang, J. R.; Gan, H. H.; Li, S. Q.; Xie, X. L.; Xue, Z. G. Lithium salt-induced *in situ* living radical polymerizations enable polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Macromolecules*, **2021**, 54(2), 874-887.
- [57] Lee, J. T.; Wu, M. S.; Wang, F. M.; Liao, H. W.; Li, C. C.; Chang, S. M.; Yang, C. R. Gel polymer electrolytes prepared by *in situ* atom transfer radical polymerization at ambient temperature. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**, 10 (4), A97.