

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.02.010

三嵌段离子液体共聚物 mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI 合成及表征

李宗育,杨岩,王杰,李海英,雷良才

(辽宁石油化工大学石油化工学院,辽宁抚顺 113001)

摘要:通过可逆加成断裂链转移自由基聚合(RAFT)法,以偶氮二异丁腈为引发剂,合成了含有聚乙二醇单甲醚(mPEG)、聚苯乙烯(PS)和聚对氯甲基苯乙烯(PVBC)链段的三嵌段共聚物 mPEG-b-PS-b-PVBC。将合成的共聚物与 1-甲基咪唑(NMIm)进行季铵化反应,再与双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)进行阴离子交换,得到了以双三氟甲磺酰亚胺根(TFSI⁻)为反离子的离子液体三嵌段共聚物 mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI。采用凝胶渗透色谱仪、核磁共振氢谱仪以及傅里叶变换红外光谱仪对共聚物的分子量和结构进行了表征与分析,通过电化学交流阻抗法测定共聚物的离子电导率。测试结果表明,室温下 mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI 的离子电导率为 4.9×10^{-4} S/cm,高于 mPEG-b-PS-CTA 的离子电导率 1.0×10^{-4} S/cm。证明聚合离子液体链段的引入可以有效提高共聚物的离子传导能力。

关键词:可逆加成—断裂链转移自由基聚合;聚合离子液体嵌段共聚物;交流阻抗;离子电导率

中图分类号:TQ316 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2022)02-0055-06

Synthesis and Characterization of mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI Triblock Ionic Liquid Copolymer

Li Zongyu, Yang Yan, Wang Jie, Li Haiying, Lei Liangcai

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract : Using 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) as the initiator, a triblock copolymer mPEG-b-PS-b-PVBC containing methoxy polyethylene glycols (mPEG), polystyrene (PS), and poly(4-Vinylbenzyl chloride)(PVBC) chain segments was synthesized by the reversible addition fragmentation chain transfer radical (RAFT) polymerization. Then, triblock ionic liquid copolymer (mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI) with counter ion bis(trifluoromethanesulphonyl) imide (TFSI⁻) was synthesized by the quaternary ammonium reaction with 1-methylimidazole (NMIm) and then anion-exchanged with lithium bis(trifluoromethanesulphonyl) imide (LiTFSI). The molecular weight and structure of the copolymer was characterized and analyzed by gel permeation chromatograph, ¹H NMR spectrometer and Fourier transform infrared spectrometer. The ionic conductivity of the copolymer was studied by electrochemical AC impedance method. The results show that the ionic conductivity of mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI at room temperature is 4.9×10^{-4} S/cm, which is higher than mPEG-b-PS-CTA of 1.0×10^{-4} S/cm. It proves that the introduction of polymerized ionic liquid segments can improve the ionic conductivity of the copolymer.

Keywords : reversible addition fragmentation chain transfer radical polymerization ; block ionic liquid copolymer ; alternating current impedance ; ionic conductivity

随着电子产品的普及,电池在人们生活中扮演着越来越重要的角色。电解质是电池的重要组成部分。传统液态电解质易燃、易爆炸、易泄漏,安全隐患大^[1-3]。固体电解质是解决这一问题的有效途径^[4-9]。其中聚乙二醇(PEO)是应用最早的聚合物固体电解质,它的络合性能好,可以与电池中的金

属离子形成络合物,通过分子链的运动促进离子的传输^[10]。然而,PEO在常温下结晶度较高^[11-12],妨碍了链段的自由运动,导致电导率偏低。制备嵌段共聚物是改善PEO基聚合物电解质性能的方法之一,因为包含不同链段的嵌段共聚物可以结合不同部分的优点,并在一定程度上破坏链的规整性,降低

基金项目:国家自然科学基金项目(21544008)

通信作者:李海英,博士,教授,主要从事高分子材料合成及功能化研究

收稿日期:2021-12-02

引用格式:李宗育,杨岩,王杰,等.三嵌段离子液体共聚物 mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI 合成及表征[J].工程塑料应用,2022,50(2):55-60.

Li Zongyu, Yang Yan, Wang Jie, et al. Synthesis and characterization of mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI triblock ionic liquid copolymer[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):55-60.

结晶度。Lassagne^[13]采用氮氧稳定自由基法合成了一种聚苯乙烯(PS)与PEO的ABA型嵌段共聚物。40℃时,该聚合物的拉伸弹性模量为0.52 MPa,离子电导率为 6.3×10^{-5} S/cm。同时该固体电解质的力学性能可以通过PS链段的长度进行调节。Cao等^[14]合成了含有聚单硫代碳酸丙烯丙酯(PPMTC)链段和聚环氧乙烷链段的二嵌段共聚物PPMTC-b-PEO,掺杂双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)后,形成了PPMTC-b-PEO/LiTFSI电解质,室温下离子电导率为 2×10^{-4} S/cm。Li等^[15]在没有添加配体的情况下,以铁为催化剂,利用原子转移自由基聚合(ATRP)合成了溴封端的聚乙二醇(PEO-Br),再以PEO-Br为引发剂,引入聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(PEGMA)链段,制备了嵌段共聚物P(EO-b-PEGMA),将其与聚偏氟乙烯共混,得到了一种新型的聚合物固体电解质。

以上文献中,研究者为提高固体电解质性能,制备了各种嵌段共聚物,但其离子电导率仍有待进一步提升。聚合离子液体(PIL)作为一种新型功能材料,具有良好的加工性能和离子传导性能^[16]。将其引入PEO嵌段共聚物中,可以增加载流子数量,提升电导率。Porcarelli等^[17]通过1-[3-(甲基丙烯酰氧基)丙基磺酰基锂]-1-(三氟甲基磺酰基)酰亚胺(LiMTFSI)的可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合,合成了三嵌段共聚物poly(LiMTFSI)-b-PEO-b-poly(LiMTFSI)。结果发现,随着LiMTFSI链段长度增加,共聚物的玻璃化转变温度增加,结晶度下降,离子电导率最高可达 1×10^{-4} S/cm。这为固体电解质在锂离子电池中的应用提供了新的思路。

PS是一种刚性链段,它可以为共聚物提供良好的力学性能,但会导致电导率降低。对氯甲基苯乙烯(VBC)是一种双官能团单体,聚对氯甲基苯乙烯(PVBC)链段上的苄基氯基团能够通过季铵化形成聚合离子液体。通过嵌段共聚的方法将PS和PIL同时引入聚乙二醇单甲醚(mPEG)链段中,可以在改善固体电解质的力学性能的同时提高电导率。RAFT聚合具有适用单体范围广、分子设计能力强、反应条件温和等优点,已经越来越多地应用于离子液体共聚物的合成中。笔者首先将mPEG转变为链转移剂(CTA),再以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,通过RAFT技术合成了ABC型三嵌段共聚物mPEG-b-PS-b-PVBC。通过季铵化和阴离子交换反应,得到以双三氟甲烷磺酰亚胺根(TFSI-)

为反离子的离子液体嵌段共聚物mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI。通过电化学交流阻抗法测量了共聚物的离子电导率。

1 实验部分

1.1 主要原材料

草酰氯($C_2O_2Cl_2$)、AIBN、四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)、石油醚:分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;

无水甲醇、乙醚、二氯甲烷(CH_2Cl_2):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

苯乙烯(St)、甲苯、1-甲基咪唑(NMIm)、LiTFSI:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

VBC:分析纯, Sigma-Aldrich公司;

mPEG:分析纯,平均分子量2000,上海麦克林生化科技有限公司;

S-十二烷基-S'-(α , α' -二甲基- α'' -乙酸)-三硫代碳酸酯(DDMAT):自制^[18]。

单体St、VBC使用前均用 Al_2O_3 柱子除阻聚剂后通氮气脱氧。AIBN使用前在乙醇中重结晶2次。

1.2 主要设备及仪器

凝胶渗透色谱(GPC)仪:PL-GPC-50型,英国PL公司;

核磁共振氢谱(^1H -NMR)仪:Bruker Avance 500型,德国Bruker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS50型,美国PE公司;

电化学工作站:CHI604E型,上海辰华仪器有限公司;

漆膜测厚仪:QJH型,天津中亚材料试验机厂。

1.3 实验方法

(1) 大分子链转移剂mPEG-CTA的合成。

称取DDMAT 0.2188 g (0.6 mmol)放入圆底烧瓶中,抽真空/充氮气三次。在氮气保护下,加入 $C_2O_2Cl_2$ 0.0762 mL (0.9 mmol)和干燥的 CH_2Cl_2 1.5 mL,搅拌后将其于室温(25℃)下反应4 h,至气泡消失。然后称取1 g mPEG溶于3 mL CH_2Cl_2 ,在氮气保护下将其加入圆底烧瓶中,于室温(25℃)下反应12 h。反应结束后在乙醚中沉淀,并重复用 CH_2Cl_2 和乙醚溶解/沉淀两次,得到黄色固体产物,放入通风柜中干燥至恒重。

(2) 二嵌段共聚物mPEG-b-PS-CTA的合成。

称取大分子链转移剂mPEG-CTA 0.7 g

(0.25 mmol), AIBN 0.02 g (0.12 mmol) 放入聚合管中,抽真空/充氮气三次。在氮气保护下加入脱除溶解氧的 St 11.5 mL (0.1 mol) 和甲苯 10 mL,搅拌均匀,置入 70℃油浴中反应 10 h。反应结束后用无水甲醇进行沉淀,并重复溶解/沉淀两次,抽滤后放入通风柜中干燥至恒重。得到白色粉末状产物。

(3) 三嵌段共聚物 mPEG-b-PS-b-PVBC 的合成。

称取大分子链转移剂 mPEG-b-PS-CTA 0.44 g (0.02 mmol), AIBN 0.0016 g (0.01 mmol) 放入聚合管中,抽真空/充氮气三次。在氮气保护下向聚合管中加入脱除溶解氧的 VBC 2 mL (0.013 mol) 和甲苯 2.5 mL,搅拌均匀后置入 70℃油浴中反应 3 h。反应结束后,在无水甲醇中沉淀,重复溶解/沉淀两次后,抽滤。放入通风柜中干燥至恒重。得到白色粉末状产物。

(4) 离子液体三嵌段共聚物 mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI 的合成。

采用 NMIIm 作为季铵化试剂, THF 作为溶剂,称取 mPEG-b-PS-b-PVBC 0.5 g 放入圆底烧瓶中,加入 8 倍于 PVBC 链段中 VBC 重复单元的物质的量的 NMIIm 的 THF 溶液,体系于 40℃油浴中反应 40 h。反应后冷却至室温,取出一部分用石油醚沉淀,得到白色固体。再向圆底烧瓶中加入等于 VBC 重复单元的物质的量的 LiTFSI,在 40℃下反应 48 h。反应后用石油醚沉淀。

(5) 聚合物电解质膜的制备及离子电导率测量。

将铜电极用氧化铝抛光粉抛光后,用蒸馏水清洗干净并干燥。称取 0.03 g 待测物溶于 0.5 mL 的 DMSO 中。待其溶解后,用滴管在电极表面滴两滴,置于 80℃烘箱中干燥两周,得到干燥的聚合物电解质膜。膜厚度通过漆膜测厚仪测量。

1.4 性能测试

采用 GPC 仪测试聚合物的数均分子量 (M_n) 和相对分子质量分布指数 (PDI),以 PS 为标样, THF 为流动相,流速为 1 mL/min,柱温 35℃。

采用 $^1\text{H-NMR}$ 表征聚合物的结构,溶剂为氘代氯仿 (CDCl_3),内标物为四甲基硅烷 (TMS)。

采用 FTIR 仪表征聚合物的特征官能团和化学键,使用 KBr 压片法制样,扫描次数为 32 次。

采用电化学工作站测试聚合物电解质膜的电阻。采用三电极体系,以铜盘电极为工作电极,铂盘为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。铜盘电极面积为 $3.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 。通过下式计算电导率。

$$\sigma = l / (A \cdot R) \quad (1)$$

式中: σ 为电导率, S/cm; l 为聚合物电解质膜厚度, cm; A 为电极面积, cm^2 ; R 为聚合物电解质膜的电阻, Ω 。

2 结果与讨论

2.1 mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI 的合成路线

首先通过酰氯化和酯化反应合成三硫代碳酸酯封端的 mPEG-CTA,将其作为大分子链转移剂,通过 RAFT 方法,在 AIBN 的作用下引发单体 St、VBC 聚合,制备了三嵌段共聚物 mPEG-b-PS-b-PVBC,接着分别与 NMIIm 和 LiTFSI 进行季铵化和阴离子交换反应,得到以 TFSI $^-$ 为反离子的离子液体嵌段共聚物,合成路线如图 1 所示。

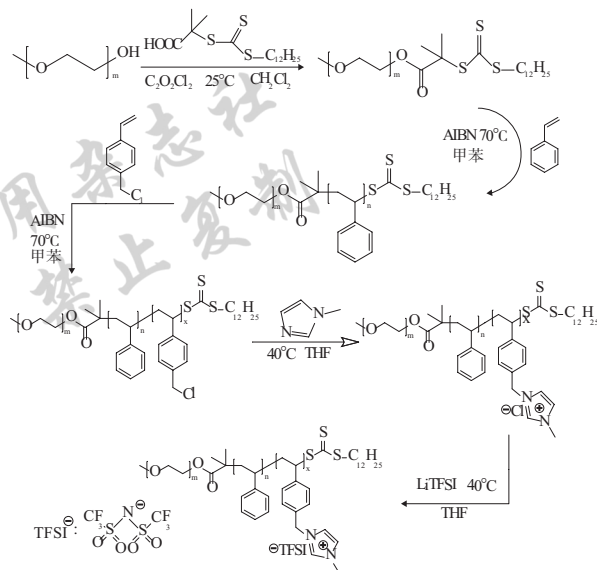


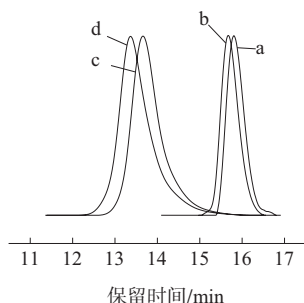
图1 mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI 的合成路线

2.2 聚合物的 GPC 表征

为使 mPEG 转变为大分子链转移剂,需将 DDMAT 中的三硫代碳酸酯修饰到 mPEG 末端。图 2 为 mPEG, mPEG-CTA, mPEG-b-PS-CTA 以及 mPEG-b-PS-b-PVBC 的 GPC 谱图。如图 2 所示, mPEG(a 线)的 M_n 为 2160, PDI 为 1.07。mPEG-CTA(b 线)的 PDI 为 1.06, M_n 为 2480,较曲线 a 增加了 390,增加的 M_n 与所修饰的三硫代碳酸酯的 M_n 相符,佐证了酯化反应成功进行。

为提高共聚物的力学性能,引入 PS 链段。扩链后二嵌段共聚物 mPEG-b-PS-CTA(c 线)的 M_n 增加至 21900, PDI 较窄,为 1.32,说明聚合物分布均匀。峰形对称,证明大分子链转移剂 mPEG-CTA 可较好控制 St 聚合。再以 mPEG-b-PS-CTA 为大分子链转移剂,合成三嵌段共聚物 mPEG-b-PS-b-

PVBC(d线)。其 GPC 曲线明显向分子量增大的方向移动, M_n 进一步增加为 28 800, PDI 增至 1.41, 聚合物分布仍较为均匀。计算得出该三嵌段聚合物为 $mPEG_{48}$ -b- PS_{183} -b-PVBC₄₅(下标为聚合度)。通过 GPC 测出的各聚合物 M_n 和 PDI 见表 1。



a—mPEG ; b—mPEG-CTA ; c—mPEG-b-PS-CTA ; d—mPEG-b-PS-b-PVBC
图 2 mPEG, mPEG-CTA, mPEG-b-PS-CTA, mPEG-b-PS-b-PVBC 的 GPC 曲线

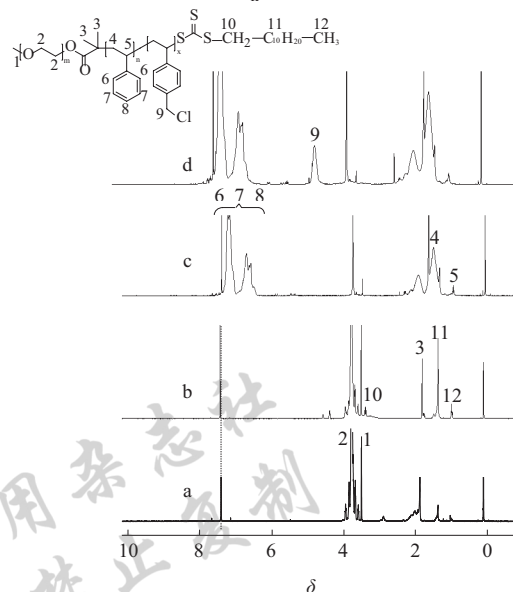
表 1 各聚合物的相对分子质量及分子质量分布

聚合物	M_n	PDI
mPEG ₄₈	2 160	1.07
mPEG ₄₈ -CTA	2 480	1.06
mPEG ₄₈ -b- PS_{183} -CTA	21 900	1.32
mPEG ₄₈ -b- PS_{183} -b-PVBC ₄₅	28 800	1.41

2.3 聚合物的 ^1H NMR 表征

图 3 为聚合物的 ^1H -NMR 谱图,在 mPEG 的谱图(谱线 a)中,化学位移(δ)为 3.64×10^{-6} 处的是与端甲氧基相连的 $-CH_2-CH_2-$ 上氢质子的特征共振峰(H_2),位于 3.38×10^{-6} 处的是端甲氧基上的甲基氢质子特征共振峰(H_1)。mPEG-CTA 的谱图(谱线 b)中除了具有 a 的特征共振峰外, $\delta=3.26 \times 10^{-6}$ 处的三重峰,归属于与硫原子相邻的亚甲基上氢质子的特征共振峰(H_{10}), 1.70×10^{-6} 处为与羧基相连碳上的两个甲基的氢质子的特征共振峰(H_3), 1.26×10^{-6} 处为相连的 10 个亚甲基上的氢质子特征共振峰(H_{11}), $\delta=0.88 \times 10^{-6}$ 处也是三重峰,它是与 10 个亚甲基相连的甲基上的氢质子特征共振峰(H_{12})。结合 GPC 数据证明,已成功将三硫代酯修饰到 mPEG 末端。mPEG-b-PS-CTA(c 谱线)较谱线 b 相比, $6.57 \sim 7.09 \times 10^{-6}$ 处出现了归属于苯环上的氢质子共振峰(H_6, H_7, H_8),在 1.43×10^{-6} 处出现了主链上亚甲基氢质子的特征峰(H_4), $\delta=0.88 \times 10^{-6}$ 处氢质子共振峰面积增大,这是由于主链上次甲基的氢质子特征峰(H_3)也出现在此处。通过峰面积比计算出该二嵌段共聚物分子量为 29 200。聚合物表示为 $mPEG_{48}$ -b- PS_{257} -CTA(下标为聚合度)。mPEG-b-PS-b-PVBC 谱(谱线 d)中除了具有谱线 c 的特征

共振峰外, $\delta=4.51 \times 10^{-6}$ 处出现了苄基上的氢质子峰(H_9)。结合 GPC 数据证明, mPEG-b-PS-b-PVBC 合成成功,并通过峰面积比计算出 PVBC 链段的分子量为 46 000,三嵌段共聚物可表示为 $mPEG_{45}$ -b- PS_{257} -b-PVBC₁₁₀。表 2 为通过 GPC 和 ^1H -NMR 分别测出的各聚合物的 M_n 。



a—mPEG ; b—mPEG-CTA ; c—mPEG-b-PS-CTA ; d—mPEG-b-PS-b-PVBC
图 3 mPEG, mPEG-CTA, mPEG-b-PS-CTA, mPEG-b-PS-b-PVBC 的 ^1H -NMR 谱图

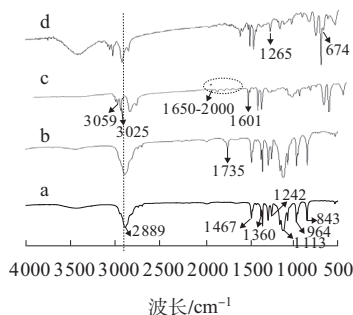
表 2 各聚合物的相对分子质量

聚合物	$M_n(^1H-NMR)$	$M_n(GPC)$
mPEG	2 010	2 160
mPEG-CTA	2 360	2 480
mPEG-b-PS-CTA	29 200	21 900
mPEG-b-PS-b-PVBC	46 000	28 800

2.4 聚合物的 FTIR 表征

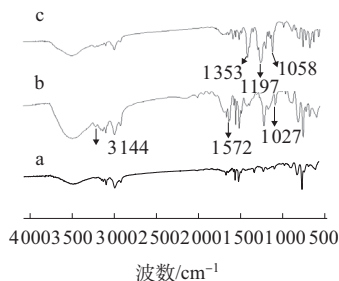
图 4 为各聚合物的 FTIR 谱图。在 mPEG 的谱图(谱线 a)中:位于 2889 cm^{-1} 处是亚甲基的对称伸缩振动峰, 1467 cm^{-1} 处为亚甲基的弯曲振动峰, 1360 cm^{-1} 处为甲基的对称变形振动峰, $1242, 1113\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别归属于醚键($-C-O-C-$)的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰, 964 cm^{-1} 处是醚键($-C-O-C-$)的面内变形振动峰, 843 cm^{-1} 处为 $-CH_2-CH_2O-$ 的面内变形振动峰。在 mPEG-CTA 的谱图(谱线 b)中, 1735 cm^{-1} 处出现了一 $C=O$ 的伸缩振动峰,结合核磁数据,说明 mPEG-CTA 合成成功。mPEG-b-PS-CTA 的谱图(c 谱线)与谱线 b 相比,在 $1650 \sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 处出现了单取代苯的四重特征振动峰, 1601 cm^{-1} 处是苯环上一 $C=C$ 伸缩振动峰。在 $3059, 3025\text{ cm}^{-1}$ 处

观察到苯环上的—C—H 伸缩振动峰,间接说明二嵌段大分子引发剂合成成功。mPEG-b-PS-b-PVBC 的谱线 d 与谱线 c 大体相同,但 1265 cm^{-1} 处多出了对位二取代苯环上的—C—H 面内弯曲振动峰,在 674 cm^{-1} 处观察到了—CH₂Cl 中—C—Cl 的伸缩振动峰。综上所述,结合核磁数据后可说明三嵌段聚合物合成成功。



a—mPEG ; b—mPEG-CTA ; c—mPEG-b-PS-CTA ; d—mPEG-b-PS-b-PVBC
图 4 mPEG, mPEG-CTA, mPEG-b-PS-CTA, mPEG-b-PS-b-PVBC 的 FTIR 谱图

图 5 为 mPEG-b-PS-b-PVBC, mPEG-b-PS-b-PVBMImCl, mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI 的 FTIR 谱图。由图 5 可见,谱线 b 除了具有谱线 a 中的特征峰外,在 3144 cm^{-1} 处还出现了归属于咪唑环上的—C—H 伸缩振动峰,在 1572 cm^{-1} 处出现了咪唑环上的—C=N 伸缩振动峰。在 1027 cm^{-1} 处出现了对应于咪唑环上—C—N 的伸缩振动峰。证明已成功将 mPEG-b-PS-b-PVBC 季铵化。而谱线 c 与谱线 b 相比,在 $1353, 1197, 1058\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显归属于 TFSI⁻ 的新的吸收峰。说明通过阴离子交换反应成功制得以 TFSI⁻ 为反离子的离子液体嵌段共聚物 mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI。



a—mPEG-b-PS-b-PVBC ; b—mPEG-b-PS-b-PVBMImCl ;
c—mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI

图 5 mPEG-b-PS-b-PVBC, mPEG-b-PS-b-PVBMImCl, mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI 的 FTIR 谱图

2.5 聚合物的电导率分析

通过电化学交流阻抗的方法表征了共聚物的

离子电导率,其中 Z' 为组成电极交流阻抗的实部, Z'' 为组成电极交流阻抗的虚部,高频区与实轴的交点即为共聚物的内阻,见图 6。如图 6 所示, mPEG-b-PS-CTA 的阻抗为 $3130\ \Omega$,电导率为 $1.0 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 。将 mPEG-b-PS-b-PVBC 季铵化并阴离子交换后,得到的 mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI 阻抗降为 $2590\ \Omega$,电导率提高至 $4.9 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 。可以看出,聚合离子液体链段的引入提高了材料的导电性,这是因为聚合离子液体中存在的离子源能够有效增加聚合物电解质膜中的载流子密度。可以预计,随着聚合离子液体链段长度的增加, mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI 的阻抗将进一步降低。

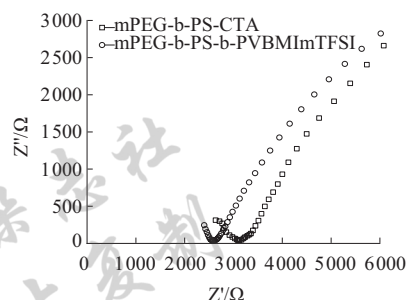


图 6 聚合物的交流阻抗谱

3 结论

采用 RAFT 聚合法,设计合成了三嵌段共聚物 mPEG-b-PS-b-PVBC 作为离子液体嵌段共聚物的前驱体, GPC 结果显示共聚物的 M_n 为 28 800, PDI 为 1.41。通过 $^1\text{H-NMR}$ 结果计算出的 M_n 为 46 000。

(1) 通过对三嵌段共聚物进行季铵化和阴离子交换制备了以 TFSI⁻ 为反离子的离子液体嵌段共聚物。在室温下, mPEG-b-PS-CTA 的离子电导率为 $1.0 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$, mPEG-b-PS-b-PVBMImTFSI 的离子电导率为 $4.9 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 。

(2) 结果表明,聚合离子液体链段的引入可以提高聚合物的离子传导能力。此研究为得到力学性能和电导率均佳的 mPEG 嵌段聚合物电解质提供了新的方法。

参考文献

- [1] Xing Lidan, Zheng Xiongwen, Schroeder M, et al. Deciphering the ethylene carbonate-propylene carbonate mystery in li-ion batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(2):282–289.
- [2] Etacheri, Marom V, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries:a review[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9):3 243–3 262.
- [3] Palacin M R. Recent advances in rechargeable battery materials:a chemist's perspective[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(9):2 565–2 575.

- [4] Liang Jianneng, Luo Jing, Sun Qian, et al. Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 21:308–334.
- [5] Cao Chen, Li Yu, Feng Yiyu, et al. A solid-state single-ion polymer electrolyte with ultrahigh ionic conductivity for dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 19:401–407.
- [6] Kim J G, Son B, Mukherjee S, et al. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282:299–322.
- [7] Cao Chen, Li Yu, Chen Shaoshan, et al. Electrolyte-solvent-modified alternating copolymer as a single-ion solid polymer electrolyte for high-performance lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(39):35 683–35 692.
- [8] Yang Qifan, Li Chilin. Li metal batteries and solid state batteries benefiting from halogen-based strategies[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 14:100–117.
- [9] Zhang Zhihua, Zhao Yanran, Chen Shaojie, et al. Advanced construction strategy of all-solid-state lithium batteries with excellent interfacial compatibility and ultralong cycle life[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 32:16 984–16 993.
- [10] Jangu C, Savage A M, Zhang Zhiyang, et al. Sulfonimide-containing triblock copolymers for improved conductivity and mechanical performance[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(13):4 520–4 528.
- [11] Zhang Heng, Liu Chengyong, Zheng Liping, et al. Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133:529–538.
- [12] Tang Zheng, Wang Jianming, Chen Quanqi, et al. A novel PEO-based composite polymer electrolyte with absorptive glass mat for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(24):6 638–6 643.
- [13] Lassagne A, Beaudoin E, Ferrand A, et al. New approach to design solid block copolymer electrolytes for 40 °C lithium metal battery operation[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 238(1):21–29.
- [14] Cao Xiaohan, Li Junhuan, Yang Mujia, et al. Simultaneous improvement of ionic conductivity and mechanical strength in block copolymer electrolytes with double conductive nanophases[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020. DOI:10.1002/marc.201900622.
- [15] Li Sibao, Tian Mengying, Wang Jirong, et al. Poly (Ethylene oxide)-based block copolymer electrolytes formed via ligand-free iron-mediated atom transfer radical polymerization[J]. *Polymers*, 2020. DOI:10.3390/polym12040763.
- [16] 王景红, 王文清, 朱琳, 等. 聚合离子液体研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(1):123–127.
- Wang Jinghong, Wang Wenqing, Zhu Lin, et al. Development of polymeric ionic liquids[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(1):123–127.
- [17] Porcarelli L, Aboudzadeh M A, Rubatat L, et al. Single-ion triblock copolymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and methacrylic sulfonamide blocks for lithium metal batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 364(1):191–199.
- [18] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(18):6 754–6 756.
-
- (上接第 49 页)
- [21] Faulkner D J, Stallard M O, Ireland C. Prefacifenol epoxide, a halogenated sesquiterpene diepoxide[J]. *Tetrahedron Letters*, 2015, 40(15):3 571–3 574.
- [22] Chou W L, Yu D G, Yang M C. The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 16(8):600–607.
- [23] Surolia R, Pachauri M, Ghosh P C. Preparation and characterization of monensin loaded PLGA nanoparticles: in vitro anti-malarial activity against plasmodium falciparum[J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2012, 8(1):172–181.
- [24] Alexander P, Artem E, Nadezhda K, et al. Nontoxic hydrophilic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles with strong antimicrobial activity[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2016, 11:1 295–1 304.
- [25] Basri H, Ismail AF, Aziz M, et al. Silver-filled polyethersulfone membranes for antibacterial applications-effect of PVP and TAP addition on silver dispersion[J]. *Desalination*, 2010, 261(3):264–271.
- [26] Andrade P F, De Faria A F, Oliveira S R, et al. Improved antibacterial activity of nanofiltration polysulfone membranes modified with silver nanoparticles[J]. *Water Research*, 2015, 81(9):333–342.
- [27] Zhang M, Field R W, Zhang K. Biogenic silver nanocomposite polyethersulfone UF membranes with antifouling properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 471:274–284.