

POSS-聚合物在锂离子电池中应用的研究进展

梁 波^{1,2}, 刘燕平¹, 唐思绮¹, 赖延清², 刘业翔²

(1. 长沙理工大学 汽车与机械工程学院, 长沙 410114;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 低聚笼形倍半硅氧烷(POSS)-聚合物结合了 POSS 和聚合物各自的结构和性能的优势, 显示出独特的电化性能和力学性能, 在锂离子电池领域得到越来越多研究者的关注。聚合物电解质的高离子电导率、适宜的力学性能及稳定的电化学性能对提高电池的性能有很重要的影响。POSS 的优势在于通过较少的添加量, 提高聚合物电解质的热稳定性和力学性能, 进一步提高聚合物电解质的室温离子电导率, 获得更好的电池充放电性能。分析 POSS-聚合物结构和电池性能之间的关系, 综述具有代表性的 POSS-聚合物在锂离子电池电解质中应用的研究进展, 并对该种聚合物在锂电池中的应用前景进行展望。

关键词: POSS-聚合物; 锂离子电池; 聚电解质

中图分类号: TB383; O634.4

文献标志码: A

Research progress of application of POSS-based polymers in lithium-ion batteries

LIANG Bo^{1,2}, LIU Yan-ping¹, TANG Si-qi¹, LAI Yan-qing², LIU Ye-xiang²

(1. School of Automobile and Mechanical Engineering, Changsha University of Science and Technology,
Changsha 410114, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) is a silicone compound with unique structure. POSS-based polymer (POSS-polymer) attracts much attention due to its unique electrochemical and mechanical properties. Polymer electrolyte materials with high ionic conductivity, suitable mechanical properties, and stable chemical and electrochemical properties play an important role in developing batteries with high qualities. POSS-polymer can improve the thermal stability and mechanical properties, further enhance the ionic conductivity of polymer electrolyte, and accordingly it is considered as one of the most promising candidates for the future electrolyte materials of lithium ion batteries. Additionally, with a little addition of POSS in the polymer electrolytes, better battery charge/discharge performance can be achieved. This review was intended to cover the more recent advances in structure-property relationships of POSS-polymers. An application prospect of POSS-polymers in lithium ion batteries was also proposed.

Key words: POSS-polymers; lithium-ion batteries; polyelectrolyte

随着微电子机械系统(MEMS)、超级智能卡及射频识别(RFID)等技术的发展, 具有较高的能量密度、优良的安全性和循环性的锂离子电池受到越来越多的

关注^[1-7]。近年来, 通过静电纺丝^[8]、喷涂打印^[9]等工艺制备聚合物薄膜电池简化了制作工艺并降低了成本, 使得大规模生产薄膜电池成为研究热点。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50803008); 中国博士后特别资助项目(201104508); 湖南省科技厅博士后科学基金资助项目(2011RS4067); 湖南省教育厅优秀青年基金资助项目(11B001); 可再生能源电力技术湖南省重点实验室开放基金资助项目(2011KFJJ006)

收稿日期: 2012-11-19; **修订日期:** 2013-08-16

通信作者: 赖延清, 教授, 博士; 电话: 0731-88876454; E-mail: 13975808172@126.com

聚合物易于制成各种形状, 其独特的弯曲性能和安全性能满足 MEMS 和智能卡的需求, 被广泛应用于聚合物薄膜锂离子电池中^[10]。聚苯胺(PANI)^[11-14]、聚吡咯(PPy)^[15-18]、聚噻吩(PTP)^[19-22]等聚合物大多作为电极材料应用于薄膜锂电池中。优化聚合物电解质途径有^[23-27]: 采用适度的交联; 共聚或共混; 添加无机纳米材料, 扰乱或抑制结晶, 从而降低玻璃态转变温度(T_g), 提高离子电导率^[28]; 线性结构转化为超支化结构^[29]。

低聚物笼形倍半硅氧烷 (Polyhedral oligosilsesquioxane, POSS)-聚合物电解质表现出较高的离子电导率的同时保持了较高的机械强度。Si—O—Si 键构成的无机笼状结构的核心, 具有良好的热稳定性, 外部由活性或非活性 R 基官能团环绕, 有机外壳使它具有很好的聚合物相容性、生物相容性和其他一些表面相容性。研究最多的 POSS 衍生物结构通式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, 其结构示意图如图 1 所示。

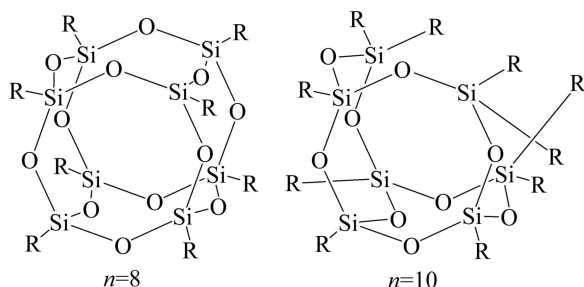


图 1 POSS 的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of structures of POSS

POSS 添加在聚合物基体中能够提高基体的力学性能和热性能, 使其多功能化并应用在生物医学领域和光电器件的半导体材料中, 相关合成和应用的综述已见报道^[30-32], 但 POSS 应用于锂离子电池的综述还未见报道。本文作者综述了近年来有关 POSS 聚合物在锂离子电池中的研究进展, 并结合相关的研究体系, 总结和评述了 POSS 在锂离子电池聚合物研究中的应用。

1 POSS-聚合物结构与性能关系

在 POSS-聚合物中 POSS 作为纳米填料表现出特殊的性能, 例如单分散性、低密度、高热稳定性和可调的表面性能。POSS 主要通过 3 种方式与聚合物结合: (a) POSS 作为核和大分子引发剂引发 POSS 表面活性基团与聚合物基体聚合制得星形大分子; (b)

多功能团 POSS 作为纳米填料或单分子与有机单分子或聚合物聚合制得络合纳米复合材料; (c) 单功能团 POSS 接枝到聚合物主链上形成悬挂共聚物或封端共聚物, 如图 2^[33]。图 3 所示为采用图 2 中(c)方法制备的 POSS-聚合物。图 3(a)^[34]所示物质主要用于研究 POSS-聚合物结构与性能的关系, 3(b)^[35]和 3(c)^[36]所示物质目前主要应用于光电领域研究, 利用 POSS 封端达到提高其电化学性能的目的。

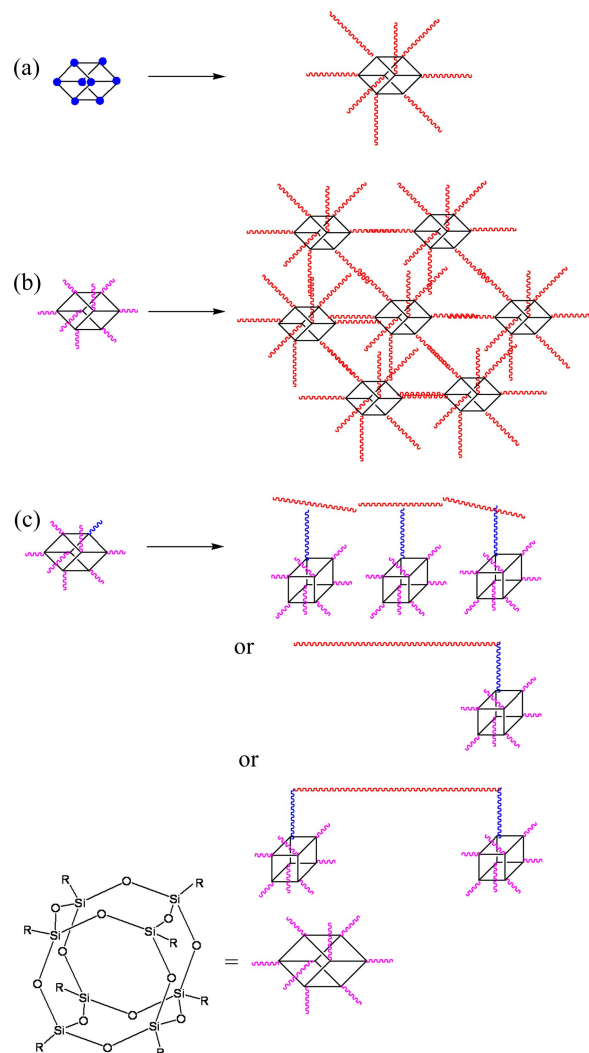


图 2 制备 POSS 聚合物的 3 种主要方法^[33]

Fig. 2 Three main types of POSS-based nanocomposite^[33]: (a) POSS-based star macromolecules as initiator; (b) POSS-based complex nanocomposite as nanofiller or molecule; (c) POSS attached polymer to prepared POSS-based nanocomposite

研究 POSS-聚电解质结构和性能之间关系的方法主要有: 建立模型和模拟, 微观采用光谱学和宏观采用性能测试。MATHER 等^[34]采用光谱学和性能测试

的方法研究 POSS-纳米复合材料的结构和性能之间的关系。通过改变嵌段和无规 POSS-降冰片烯共聚合物(图 2(a))的相对分子质量分布和选择不同的 POSS 种类研究 POSS 对聚合物的影响, 并研究了不同取代基对聚合物基体的影响, 如环戊基-POSS(Cp-POSS)直径为 6 nm, 长度为 36 nm, 环己基-POSS(Cy-POSS)直径达到 12 nm, 长度为 62 nm; POSS 接枝在 Cy 上的数目是接枝在 Cp 上的 7 倍。结果表明, R 基团影响圆柱体的尺寸, 对力学性能产生较大影响。WANG 等^[37]用钼-二亚胺催化剂, 合成了共价键连接的 POSS 聚合物。因为 POSS 纳米粒子高度化的笼形结构, 相对于同等质量的纯聚乙烯(PE), POSS-PE 共聚合物的固有黏度极大地减小。热力学研究表明: POSS 的引入较大的提高了聚合物的热稳定性, 并且随着 POSS 含量的增加 t_g 增大。

通过共价键将 POSS 连接在聚合物主链上或者用 POSS 封端聚合物链, 同样可提高聚合物的热性能和力学性能。POSS 在杂化聚合物中以分子级别的形式分散, 能提高聚合物的热稳定性和机械强度。POSS 分子较大的体积和空间位阻, 极大地降低了取代反应的聚合度。

基于 POSS-聚丁二烯和聚乙烯共聚体系, ZHENG 等^[38]提出了 POSS 聚合物的一种结构模型, 如图 4 所示。模型图与透射电子显微镜(TEM)测试结果一致, 表现出 POSS 和聚合物基体的“筏状”和结晶结构。尽管大多数人认为 POSS-聚合物是三维结构, 但是受到聚合物链的约束, POSS 聚合物最大可能是二维网状结构。热重分析(TGA)表明, POSS 对提高聚合物基体的热稳定性有较大作用。12%(质量分数)POSS-苯乙烯的分解温度提高了 70 °C。通过比较含 5%(质量分数)辛基和十八烷基 POSS 的聚苯乙烯(PS)-POSS 聚合物纳米复合材料的 t_{d20} (损失 20%质量时的分解温度)值, 分别为 24.5 °C 和 28.6 °C; 含大量不饱和键苯基 POSS 的 PMMA-POSS, 其 t_{d20} 值提高了 64 °C。

XU 等^[39]详细研究了 POSS-聚合物中 POSS 对 t_g 的影响机制。 t_g 值的大小主要由 3 个因素决定: 1) POSS 的稀释效应降低聚合物分子偶极矩之间的相互作用; 2) POSS 硅烷和聚合物有机分子的极性碳基之间的偶极矩作用; 3) POSS-POSS 分子内和分子外部之间的相互作用。当 POSS 含量较低时, 因素 1 起主要作用, 能降低 t_g 值; POSS 含量较高时, 因素 2 和 3 起主要作用, 能提高 t_g 值。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)是目前研究较多的聚合物电解质体系之一。YEN 等^[40]比较了 $\text{LiClO}_4/\text{OP-POSS}$ (8(二甲基(4-羟基

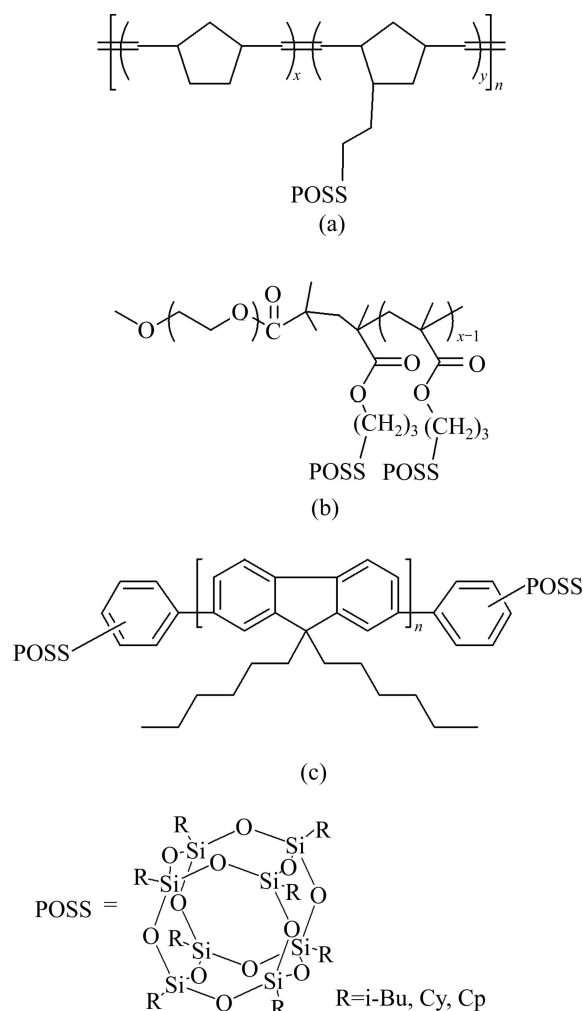


图 3 POSS 接枝共聚物^[34-36]

Fig. 3 POSS tethered with polymer materials^[34-36]: (a) Polynorbornyl-POSS; (b) PEG-*b*-P(MA-POSS); (c) PFO-POSS

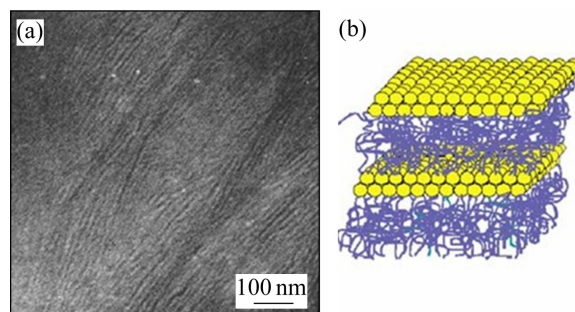


图 4 POSS 共聚物结构的 Coughlin 模型^[38]

Fig. 4 Coughlin model for structure of POSS-copolymer^[38]: (a) TEM image of PBD-POSS copolymer, 43% POSS shows raft-like structure; (b) Model of 2-D crystallization model of POSS macromers

苯))硅烷基-POSS)/PMMA-PVP 和 $\text{LiClO}_4/\text{PMMA-PVP}$ 的离子电导率。共聚物(PMMA-co-PVP)通过与 POSS

共混提高 PMMA-co-PVP 基体的热性能。因为聚合物链之间的相互作用受 OP-POSS 的影响,载流子的流动性与聚合物基体的流动性直接联系。所以, OP-POSS 可促进聚合物电解质分子链的流动性,从而进一步提高聚合物电解质在室温下的离子电导率,表明了 OP-POSS 在 $\text{LiClO}_4/\text{OP-POSS}/\text{PMMA-co-PVP}$ 固体聚合物电解质中提高离子电导率方面起到了重要作用。

可见,含 POSS-聚合物的结构对其在锂电池中的应用有较大的影响。因此,探索 POSS-聚合物结构与性能的关系有利于设计出性能优良的 POSS-聚合物材料。

2 POSS 在锂离子电池中的应用

2.1 电解质材料

2.1.1 固态聚合物电解质

聚环氧乙烷(PEO, 也叫聚乙二醇(PEG)), 通过醚氧上的孤对电子与锂离子络合, 从而溶解锂离子作为一种重要的聚合物电解质应用于锂离子电池中^[41-43]。POSS-PEO(n)聚合物电解质的低结晶性以及相对较低的 t_g 值, 使其在锂离子电池低温溶剂中具有很好的应用潜力。通过 PEO 短链的接枝形成梳状聚合物或树状聚合物, 或通过作为无机物支架或网络聚醚的臂来控

制结晶, 提高室温下 PEO 基聚合物电解质的电导率^[44]。

美国 Temple 大学的 Wunder 课题组制备了低聚物 PEO 链接枝在 $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ 上的多功能 PEO 倍半硅氧烷 POSS, 研究了结构对聚合物的离子电导率以及结晶度等方面的影响。2002 年^[45]他们报道了 POSS 接枝的 PEO 在电池和药物方面的应用。PEO 与 POSS 接枝后能有效抑制 PEO 结晶, 例如当 $n=4$ 时, PEO 呈完全结晶态, 而 POSS-PEO 仍是液体, 且其 t_g 降至 -85°C 。2004 年, MAITRA 等^[46]将上述 PEO(n)-POSS 与锂盐混合得到黏性电解质溶液, 研究其离子电导率与结晶度和 t_g 的关系。POSS-PEO($n=4$)₈ 的 t_g 在 $-60\sim-70^\circ\text{C}$ 之间。图 5 所示为制备 POSS-PEO(n)的合成路线^[47]。 t_g 随着 n 的增大而提高, 且随着 n 的增大, 聚合物链结晶的可能性也增加。低温(接近 t_g)时, POSS-PEO(n)/ LiClO_4 的离子电导率随着 PEO 组分的降低而提高; 高温时, 离子电导率则随着 PEO 组分含量的增加而提高。当温度为 90°C 时, POSS-PEO($n=4$)₈/ LiClO_4 (O/Li=32:1)的离子电导率为 $2\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 。50 $^\circ\text{C}$ 时, POSS-PEO($n=x$)/ LiClO_4 的离子电导率大于 $1\times 10^{-3}\text{ S/cm}$, 室温离子电导率大于 $1\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 。2006 年, ZHANG 等^[47]比较了在不同条件下化合物 POSS-PEO($n=4$)₈/LiX 的离子电导率, X 分别取 ClO_4^- 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 PF_6^- 、

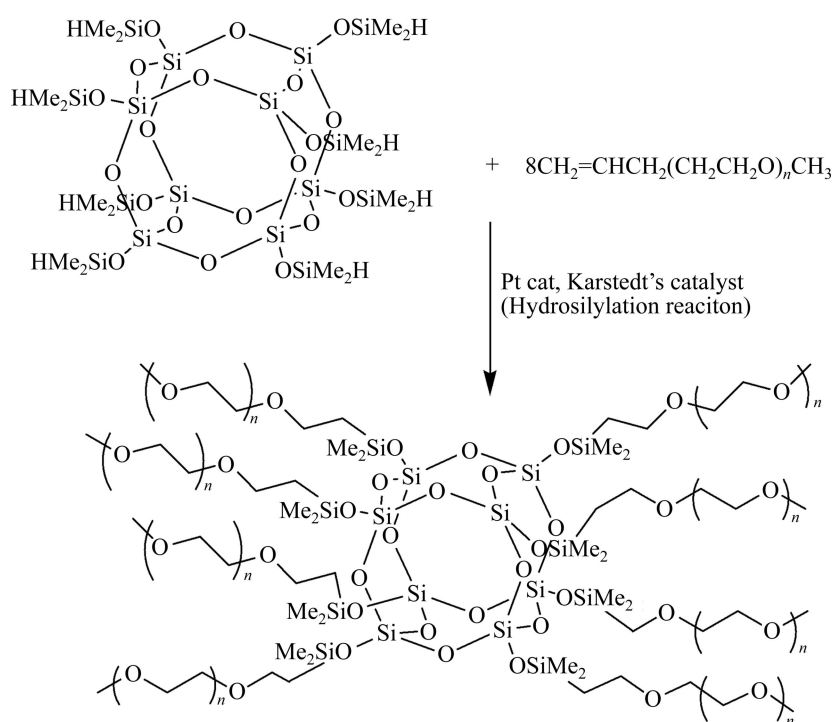


图 5 PEO(n)-POSS 合成路线^[47]

Fig. 5 Reaction scheme to prepare PEO(n)-POSS^[47]

AsF_6^- 和 BF_4^- , 结果表明: t_g 随着锂盐浓度和 PEO 链长度的增加而提高, 离子电导率随 t_g 的升高而降低。高温($t \geq t_g$, 熔融温度 t_m), 低黏度时, 结合性弱的锂盐(LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiAsF_6) 比结合性强的锂盐(LiBF_4 和 LiCF_3SO_3) 对电荷迁移率的贡献更大, 其离子电导率也更高。在低温、高黏度时, 锂盐的 t_g 越低, 则离子电导率越高。可通过大的有机阴离子($(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) 增塑作用降低锂盐的 t_g 值, 或与 PEO 络合来影响 t_g 值。结合力弱的锂盐更易与 PEO 络合, 提高 t_g 值。例如在 30 °C 下, $\text{POSS-PEO}(n=4)_8/\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2(n(\text{O})/n(\text{Li})=16:1)$ 的室温离子电导率达到 $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 10% 甲基纤维素和 90% $\text{PEO-POSS}/\text{LiClO}_4$ 组成了力学性能极好的自组装薄膜, 薄膜的室温电导率为 10^{-5} S/cm 数量级^[47-48]。

2007 年, ZHANG 等^[48] 通过调节 $\text{POSS-PEO}(n=4)_8$ 、大相对分子质量 $\text{PEO}(M_w=600\ 000)$ 以及 LiClO_4 的不同比例研究黏性液态电解质(固态聚合物电解质的基础)的离子电导率与相态的关系。当 $n(\text{O})/n(\text{Li})=8:1$ 和 $12:1$ 时, 混合物具有由微相分离成一种高的 t_g 非晶体相(由 PEO 决定)和一种低的 t_g 非晶体相(由 $\text{POSS-PEO}(n=4)_8$ 决定)的趋势。当 $n(\text{O})/n(\text{Li})=16:1$, 混合物具有非结晶相和完全包含 PEO 的结晶相。离子电导率由连续相的性质决定: 较低 t_g 非结晶连续相的离

子电导率较高; 结晶态连续相电导率较低。室温下这类混合物的最高离子电导率为 $8 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$, 而在 $n(\text{O})/n(\text{Li})=12:1$ 条件下 PEO 的离子电导率仅为 $2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。

将两种 POSS 纳米材料混合可得到纳米复合电解质。2011 年, CHINNAM 等^[49] 结合两方面优势, 构建 $\text{POSS-PEG}_8/\text{POSS-benzyl}_7(\text{BF}_3\text{Li})_3$ 复合电解质材料, 充分发挥了 POSS-PEG_8 良好导电性能和 $\text{POSS-benzyl}_7(\text{BF}_3\text{Li})_3$ 空间骨架结构的特性, 提高了该复合电解质材料的电化学行为。 POSS-PEG_8 无挥发性, 具有较高的热稳定性(400 °C), 添加少量锂盐后, 室温电导率大约 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。通过 $\text{POSS-benzyl}_7\text{Li}_3$ 和 $\text{BF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 反应制备得到多离子锂盐 $\text{POSS-benzyl}_7(\text{BF}_3\text{Li})_3$, 结构式如图 6^[49] 所示。 $\text{POSS-benzyl}_7(\text{BF}_3\text{Li})_3$ 具有类 Janus 性能, 既有主要的疏水基封端, 又有一 $\text{Si-O-BF}_3\text{Li}$ 离子基团封端。路易斯酸 BF_3 促进在锂电极上形成钝化层, 生成保护层使电阻减小, 阻止锂和溶剂之间的反应^[50], 改善 PEG/聚锂羧化物的电化学稳定性^[51]。由于 POSS-PEG_8 促进了 $\text{POSS-benzyl}_7(\text{BF}_3\text{Li})_3$ 的疏水苯基的聚集和结晶, 复合电解质形成两相形态, 即苯环成为结构相, POSS-PEG_8 成为导电相(图 7^[49])。 $\text{POSS-benzyl}_7(\text{BF}_3\text{Li})_3$ 的一 $\text{Si-O-BF}_3\text{Li}$ 基团发生取向并分离, 所以 Li^+ 溶解在

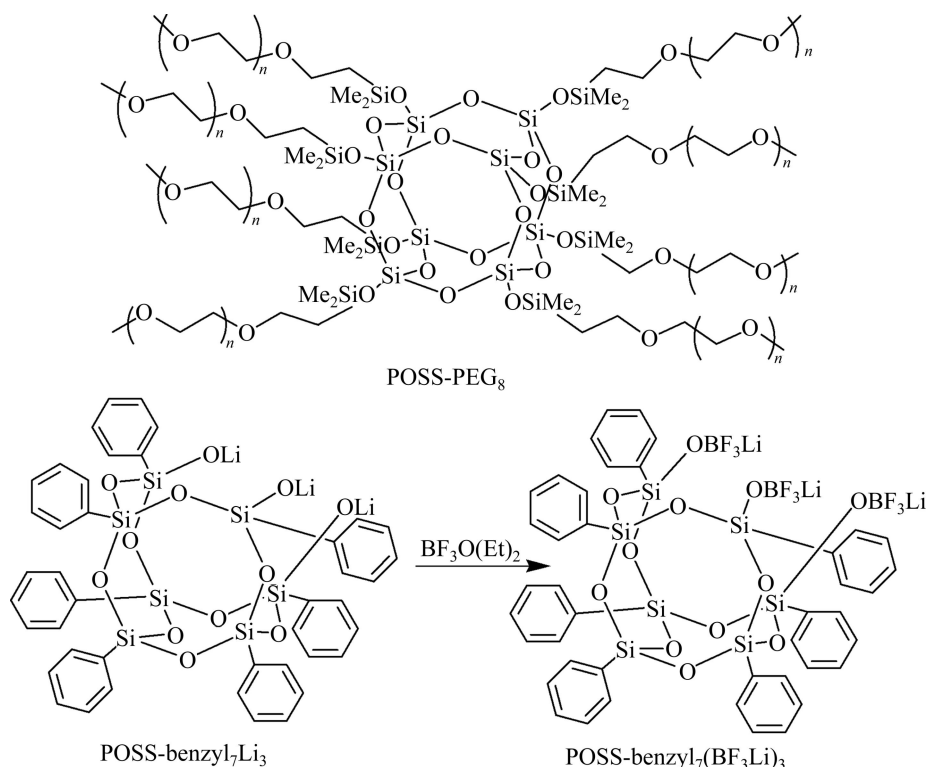


图 6 POSS-PEG_8 、 $\text{POSS-benzyl}_7\text{Li}_3$ 和 $\text{POSS-benzyl}_7(\text{BF}_3\text{Li})_3$ 结构式^[49]

Fig. 6 Structures of POSS-PEG_8 , $\text{POSS-benzyl}_7\text{Li}_3$ and $\text{POSS-benzyl}_7(\text{BF}_3\text{Li})_3$ ^[49]

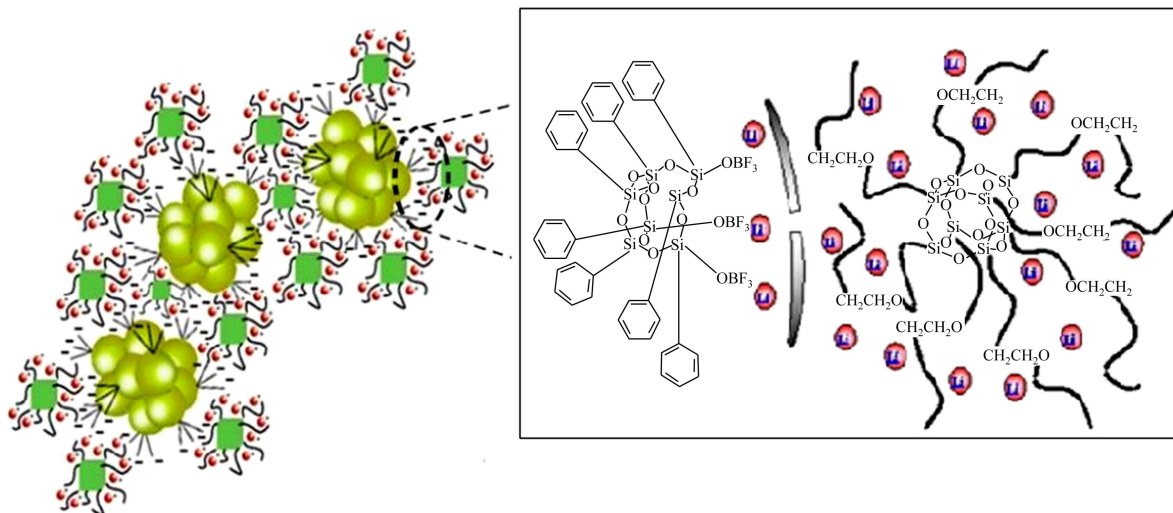


图 7 POSS-benzyl₇(BF₃Li)₃/POSS-PEG₈的两相结构示意图^[49]

Fig. 7 Schematic diagram of two-phase structure of POSS-benzyl₇(BF₃Li)₃/POSS-PEG₈^[49]

POSS-PEG₈ 中。纳米复合电解质是一种黏性材料，在自身重力下不会发生流动。10℃时该纳米复合电解质的离子电导率为 1.5×10^{-5} S/cm；30℃时，POSS-PEG₈/POSS-benzyl₇(BF₃-Li)₃($n(\text{O})/n(\text{Li})=16:1$)的离子电导率约为 2.5×10^{-4} S/cm，是 POSS-PEG₈/POSS-LiBF₄ 相同条件下离子电导率的 17 倍；90℃时的离子电导率为 1.6×10^{-3} S/cm。研究还表明，该复合电解质中较大的阴离子抑制了分子链的流动性，其锂离子迁移数为 0.5 ± 0.01 。在 80℃存放 3 d，表现出相对稳定的界面阻抗，表明 POSS 在不降低离子电导率的前提下可改善聚合物电解质的界面稳定性。

LEE 等^[52]通过甲基丙烯酸酯-POSS 作为交联剂，聚乙二醇二甲醚(PEGDME)作为增塑剂，采用自由基聚合合法制备固态聚合物电解质(SPE)甲基丙烯酸酯-POSS，结构如图 8 所示。5% POSS，95% PEGDME(质量分数)时体系的最大离子电导率为 5.3×10^{-4} S/cm，可满足实际应用的要求。室温下，Li/SPE/LiCoO₂ 锂聚合物电池在 0.1C 倍率下放电，经过 20 次循环后仍保持原放电容量的 80%。

2.1.2 离子液体及凝胶电解质

离子液体(Ionic liquids, ILs)具有较高的室温离子电导率、不挥发性和不燃烧性，成为改善和提高电池安全性能的新选择^[53-55]。ILs 可以通过调节阴阳离子制备特殊性能离子液体，而且其对环境友好的特性也促进离子液体成为当今新材料研究的前沿与热点。纳米结构聚合物材料的独特结构和形态特征，相对于普通小分子对提高离子液体性能方面更有发展潜力^[56-61]。POSS 的星形结构，即在每个顶点连接有

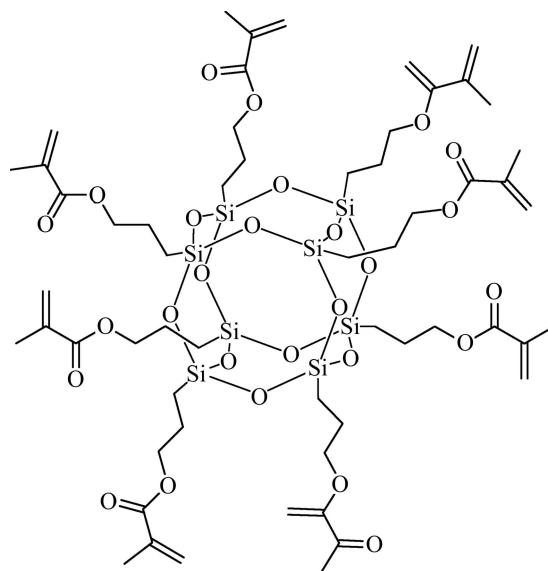


图 8 甲基丙烯酸酯-POSS 化学结构^[52]

Fig. 8 Chemical structure of methacryl-POSS^[52]

取代基团，有助于提高离子传输能力，表明含 POSS 的离子液体在电解质应用方面能够表现出优异的性能^[62-63]。

日本京都大学的 TANAKA 等^[64-65]研究了 POSS-离子液体在锂离子电池中的应用。他们首次成功合成了 POSS 基室温离子液体^[64]：即八羧基-POSS-([POSS-(COO)⁻]₈)为阴离子，碱性离子液体咪唑鎓盐([Bmim⁺])为阳离子的纯净透明的离子液体，结构如图 9(a)所示。通过溶解性气体(DGA)检测和示差扫描量热法(DSC)分析认为 POSS 的刚性立方结构对降低熔融温度(25℃)，提高热稳定性具有重要作用。

随后, 他们制备了一系列改性的咪唑鎓盐-POSS 羧基类的离子液体, 研究了结构和热性能之间的关系(图 9(b))^[65]。POSS 立方结构形成的星形结构提高了聚合物的热稳定性并降低了其熔融温度。POSS-Im6 和 POSS-Im8 的热分解温度(T_d)高于 POSS-(COOH)₈ 和 Arm-COOH 盐的热分解温度, 是因为刚性硅阻碍了分子的移动, 从而抑制了材料的热分解。在 DSC 曲线上, POSS-Im6 和 POSS-Im8 的吸热峰分别为 19 和 23 °C。相反地, POSS-Im2 和 POSS-Im4 相比于 Arm-COOH 盐和 POSS-(COOH)₈ 表现出较低的 t_d 值。通过热动态和构象分析, 他们认为离子对的星形结构影响了连接 POSS 离子对的物理性能。

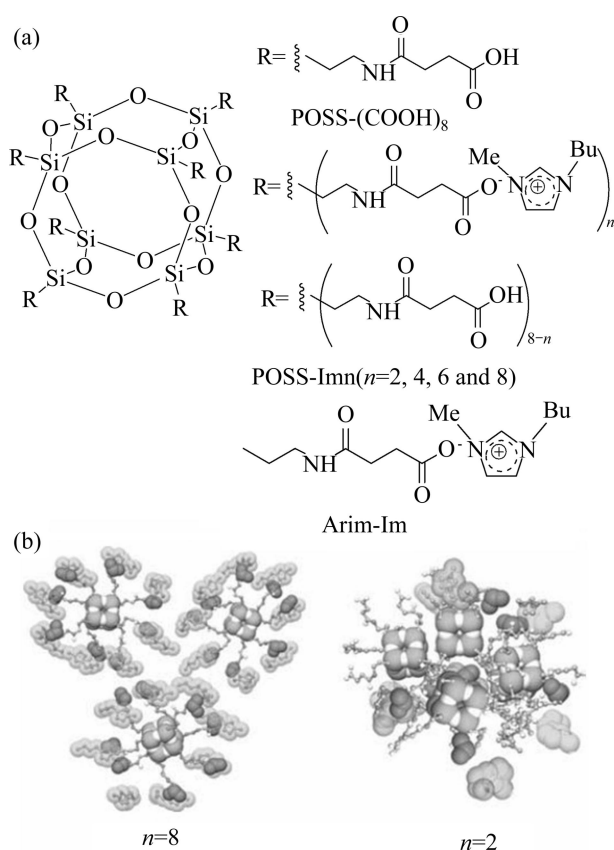


图 9 离子对的化学结构和 POSS 基离子液体模型^[65]

Fig. 9 Chemical structures of ionic pairs (a) and proposed conformations of POSS-based ionic compounds (b)^[65]

ČOLOVIĆ 等^[66]以 POSS 为结构改性构件, 得到熔融温度在 150~200 °C 之间的 1, 3-烷基咪唑鎓盐碘化物离子液体。核磁共振(NMR)和红外光谱(FTIR)分析均表明, POSS 分子通过丙基连接在咪唑鎓盐上, 通过改变 POSS 顶端的其他 7 个取代基得到了固态 (PEOPrIm⁺I⁻ IB₇T₈ POSS)和液态 (MePrIm⁺Ix⁻ IO₇T₈ POSS)碘化物离子液体。他们发现固态离子液体的电导率约为 10⁻⁷ S/cm, 但随着多碘化合物的形成, 离子

电导率提高两个数量级。但 MePrIm⁺Ix⁻ IO₇ T₈ POSS 类似物的电导率却没有明显变化。他们认为多碘化合物的形成产生了 Grotthus 电子传输机制(质子跳跃)引起了上述不同的结果。

离子液体可降低薄膜的弹性模量, 提高力学性能。CHANG 等^[67]研究了 POSS 在薄膜中的作用, 发现 POSS 促进了无机组分和聚合物基体之间的作用, 薄膜的力学性能随之提高。SUBIANTO 等^[63]报道了磺化 POSS(图 10(a))对离子液体 [1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, BMI-BT-SI] 力学性能的影响。尽管聚合物只含有少量 POSS, 但对力学性能的影响较大, 含 1% POSS 可较大程度地提高 t_g 值和热性能。采用动态热机械分析(DMA)研究了 S-POSS 或离子液体对 Nafion 膜的力学性能的作用。图 10(b)表明离子簇转变温度(Ionic cluster transition, t_c 从 119 °C 提高到 127 °C。tan δ 峰的提高表明 S-POSS 影响了 Nafion 的离子簇。而且, 在高于 120 °C 时该杂化薄膜模量为 32 MPa, 而其他两种薄膜模量均为 23 MPa, 如图 10(c)所示。模量的提高可能是因为 S-POSS 的添加增加了离子之间的相互作用, 从而提高 Nafion 膜在高于 t_c 温度时的力学性能。

自 1975 年 FEUILLADE 等^[68]报道凝胶聚电解质 (GPE)应用于锂电池后, 很多研究者开始致力于 GPE 的研究。在 GPE 中, 锂盐主要通过有机溶剂的极性基团溶解。LI 等^[69]通过胺基封端的丁二烯-丙烯腈(ATBN)热固化在环氧环己基-POSS 交联剂上, 掺杂一种离子液体和高氯酸锂(LiClO₄)制备出一类新型的交联网络结构的凝胶聚电解质(图 11(a))。LiClO₄和离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酸盐(BMIMOTf))之间的相互作用, 有利于 LiClO₄的分解, 提高 GPE 的离子电导率; 加入少量的 POSS 能提高离子电导率。当体系组分为 ATBN-5% POSS-40 % LiClO₄-50% IL 时, GPE 的离子电导率在 30 °C 时最高, 达到 2.0×10⁻⁴ S/cm (图 11(b))。该聚合物体系在 30~70 °C 范围内满足离子电导率和温度之间的 Arrhenius 模型, 表明 GPE 电解质中的载流子几乎与聚合物链的嵌段运动无关, 而与溶剂的行态有关。环氧树脂-POSS 在该 GPE 体系中充当交联剂的作用, 添加少量 POSS 提高 GPE 的聚合物链自由度和流动性, 有利于提高离子电导率。降低络合密度可提高离子电导率, 但降低了 GPE 的力学性能, 因此, 研究离子电导率和力学性能之间的关系是研究 GPE 的关键问题。从循环伏安曲线可以看出, 该 GPE 表现出高达 4 V 的电化学稳定性。到目前为止, POSS-GPE 复合聚合物电解质的性能尚未取得较大的突破, 因而采用 POSS 作为 GPE 复合聚合物电解质基

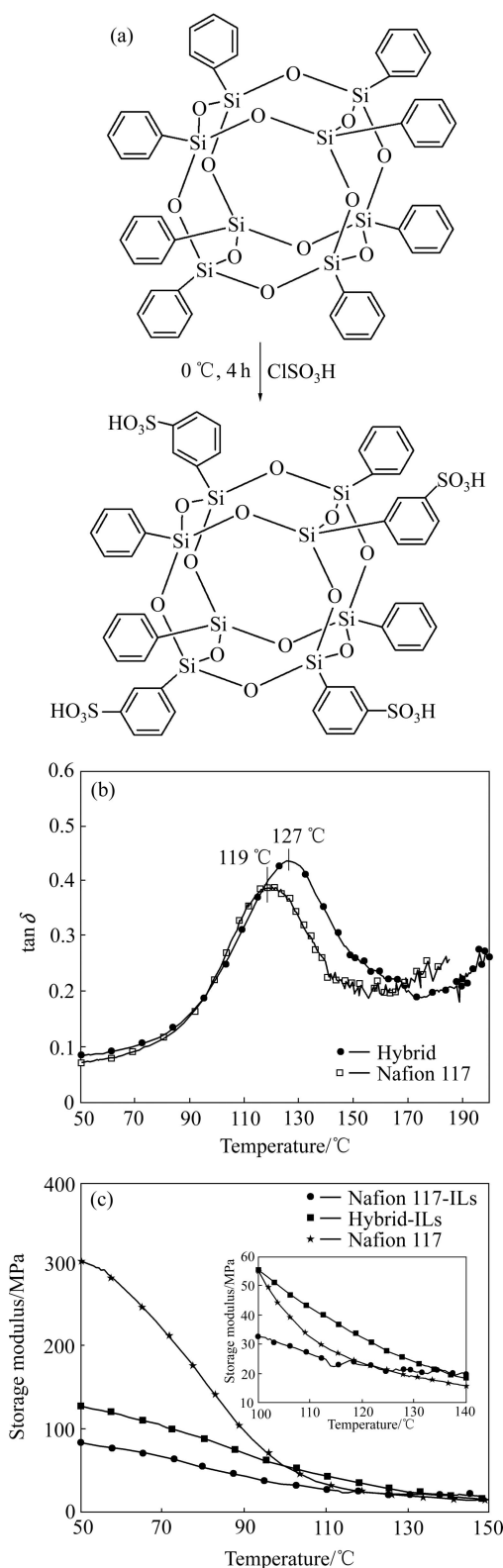


图 10 磺化 POSS, S-POSS 杂化薄膜和 Nafion 薄膜的 $\tan \delta$ 曲线和 S-POSS 离子液体杂化薄膜和离子液体薄膜 DMA 曲线图^[63]

Fig. 10 Sulfonation of POSS (a), DMA showing shift in t_g in $\tan \delta$ curves for Nafion S-POSS hybrid compared to Nafion (b) and DMA of Nafion S-POSS ILs composite membrane material and Nafion ILs membrane (c) (Inset: Enlargement of region between 100 and 140 °C)^[63]

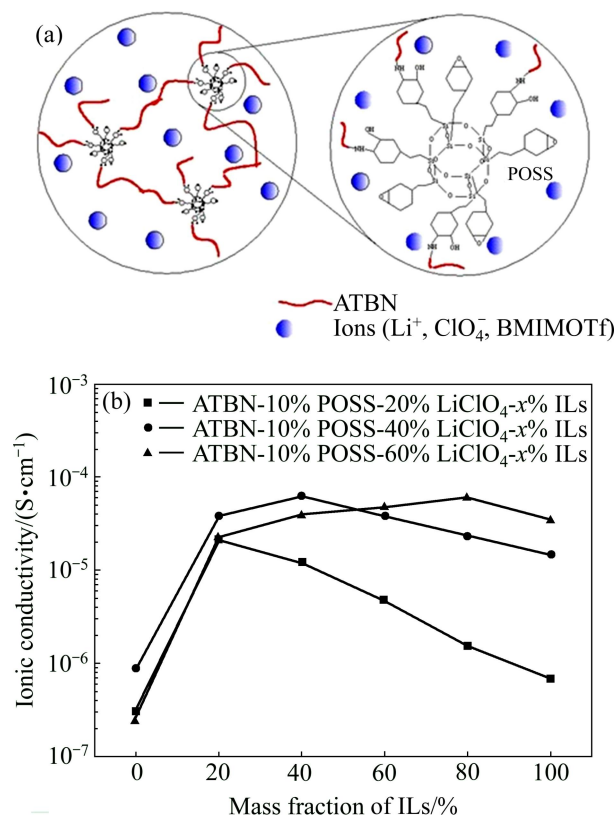


图 11 POSS 作为交联剂的 GPE 示意图及 GPE 离子的电导率^[69]

Fig. 11 Schematic diagram of GPE with POSS as cross-linking agent (a) and ionic conductivity of GPE based on ATBN with different LiClO_4 and ILs contents (b)^[69]

质材料, 开展制备聚合物电解质方面探索性的研究是十分必要的。

2.2 电极和隔膜材料

POSS 改性锂电池的性能还包括在锂电池电极和隔膜方面的应用。KIM 等^[70]申请采用氢化笼形倍半硅氧烷烧结后应用在锂电池正极的专利, 电池的充放电性能得到改善。首次循环放电容量最高达到 905 mA·h/g, 30 次循环后容量保持率为 64.8%。石墨烯优异的电学、力学以及热学性能使其成为具有良好应用前景的锂离子电池电极材料。XUE 等^[71]报道了胺化 POSS 功能化的氧化石墨烯(POSS-石墨烯), 其结构示意图如图 12 所示。POSS 功能化后的石墨烯具有特殊形貌和微观结构, 预计能有效改善材料的各项电化学性能。POSS-石墨烯作为一种新型的纳米填料可提高聚合物基体的 t_g 和 t_d 。

HENNIGE 等^[72]利用低聚硅氧团簇提高锂电池多孔隔膜的化学和热稳定性。隔膜以多孔非导电聚合

物- $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OSiR}_3)_8$ 为骨架, 陶瓷作为涂层。多孔隔膜隔离了正极和负极, 在正常的使用环境下电解质可渗透隔膜, 若孔被阻塞, 电池就会因温度积聚出现热失控。

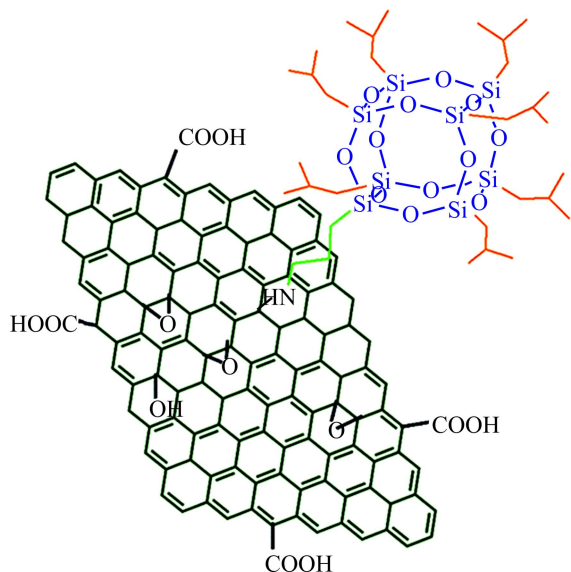


图 12 POSS 功能化石墨烯结构示意图^[71]

Fig. 12 Schematic diagram of POSS-functionalized graphene nanosheets^[71]

3 总结与展望

1) POSS-聚合物是一种无机-有机杂化纳米复合材料, 融入聚合物体系中, 大幅度提高聚合物的稳定性。具有无机内核笼状结构的纳米构件 POSS 通过共价键的形式引入聚合物基体后, 聚合物的离子导电率和力学性能均得到显著提高。聚合物体系中少量 POSS 具有稀释效应, 使得主链与主链之间相互堆积的能力较弱, 玻璃态转变温度降低。POSS 聚合物的这些特点在锂离子聚合物电池中具有很好的应用前景。

2) 单纯的聚合物电解质被应用于锂离子电池时离子电导率和锂离子迁移数偏低; 离子液体单独使用可能出现泄漏事故, 大大降低安全性。将 POSS 引入聚合物和离子液体中可以缓和这些弊端。POSS 具有稀释效应以及本身所具有的无机材料性能, 使得聚合物的玻璃态转变温度降低, 离子导电率和安全性提高。

3) POSS 在聚合物中的应用正在被迅速拓宽, 以后的研究重点将进一步探索 POSS 在聚合物中的微观形貌和电化学性能之间的关系, 协调 POSS-聚合物材料的离子电导率和力学性能之间的关系, 使其满足实际应用需求。

REFERENCES

- [1] CHIANG Y M. Building a better battery[J]. Science, 2010, 330(6010): 1485–1486.
- [2] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652–657.
- [3] STĘPNIAK I, ANDRZEJEWSKA E. Highly conductive ionic liquid based ternary polymer electrolytes obtained by in situ photopolymerisation[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(24): 5660–5665.
- [4] MENG C, LIU C, FAN S. Flexible carbon nanotube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(1): 186–189.
- [5] WANG D W, LI F, ZHAO J, REN W, CHEN Z G, TAN J, WU Z S, GENTLE I, LU G Q, CHENG H M. Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode[J]. ACS Nano, 2009, 3(7): 1745–1752.
- [6] PUSHPARAJ V L, SHAIJUMON M M, KUMAR A, MURUGESAN S, CI L, VAJTAI R, LINHARDT R J, NALAMASU O, AJAYAN P M. Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(34): 13574–13577.
- [7] 尹成果, 马玉林, 程新群, 尹鹤平. 锂离子电池高温电解液[J]. 化学进展, 2013, 25(1): 54–59.
YIN Cheng-guo, MA Yu-lin, CHENG Xin-qun, YIN Ge-ping. Elevated-temperature electrolytes for Li-ion batteries[J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(1): 54–59.
- [8] LIU Y, GORGUTSA S, SANTATO C, SKOROBOGATIY M. Flexible, solid electrolyte-based lithium battery composed of LiFePO_4 cathode and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for applications in smart textiles[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(4): 349–356.
- [9] SINGH N, GALANDE C, MIRANDA A, MATHKAR A, GAO W, REDDY A L, VLAD A, AJAYAN P M. Paintable battery[J]. Science Reporter, 2012, 2: 481–485.
- [10] NYHOLM L, NYSTROM G, MIHRANYAN A, STROMME M. Toward flexible polymer and paper-based energy storage devices[J]. Advanced Materials, 2011, 23: 3751–3769.
- [11] MANDIC Z, ROKOVIC M K, POKUPCIC T. Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(10): 2941–2950.
- [12] CAO Y, MALLOUK T E. Morphology of template-grown polyaniline nanowires and its effect on the electrochemical capacitance of nanowire arrays[J]. Chemical Reviews, 2008, 20: 5260–5265.
- [13] 范长岭, 徐仲榆, 苏玉长. 聚苯胺在 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 正极中的双重功能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4): 796–803.

- FAN Chang-ling, XU Zhong-yu, SU Yu-chang. Dual function of polyaniline in positive electrodes of LiCoO_2 and LiMn_2O_4 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(4): 796–803.
- [14] 王宏智, 高翠侠, 张 鹏, 姚素薇, 张卫国. 石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及其电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(1): 117–122.
- WANG Hong-zhi, GAO Cui-xia, ZHANG Peng, YAO Su-wei, ZHANG Wei-guo. Synthesis and electrochemical performance of graphene/polyaniline[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(1): 117–122.
- [15] XU C, SUN J, GAO L. Synthesis of novel hierarchical graphene/polypyrrole nanosheet composites and their superior electrochemical performance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30): 11253–11258.
- [16] WOO S W, DOKKO K, KANAMURA K. Composite electrode composed of bimodal porous carbon and polypyrrole for electrochemical capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(2): 1589–1593.
- [17] JU Y W, CHOI G R, JUNG H R, LEE W J. Electrochemical properties of electrospun PAN/MWCNT carbon nanofibers electrodes coated with polypyrrole[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(19): 5796–5803.
- [18] 朱剑波, 徐友龙, 王 杰, 王景平. 可快速充放电聚吡咯/碳纳米管复合材料电化学聚合与表征[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(2): 373–380.
- ZHU Jian-bo, XU You-long, WANG Jie, WANG Jing-ping. Electropolymerization and characterization of fast charge-discharge PPy/F-SWNTs composite materials[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28 (2): 373–380.
- [19] CHO S I, LEE S B. Fast electrochemistry of conductive polymer nanotubes: Synthesis, mechanism, and application[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(6): 699–707.
- [20] LAFORGUE A, ROBITAILLE L. Production of conductive PEDOT nanofibers by the combination of electrospinning and vapor-phase polymerization[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(9): 4194–4200.
- [21] 王红敏, 晋圣松, 唐国强, 韩菲菲, 梁 旦, 徐学诚. 聚噻吩/多壁碳纳米管复合材料的导电性能[J]. *化学学报*, 2007, 65(24): 2923–2928.
- WANG Hong-min, JIN Sheng-song, TANG Guo-qiang, HAN Fei-fei, LIANG Dan, XU Xue-cheng. Conductive properties of polythiophene/multi-walled carbon nanotubes composites[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(24): 2923–2928.
- [22] 高峰阁, 田艳红. 聚噻吩/活性炭复合材料作为超级电容器电极材料的电性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(2): 152–155.
- GAO Feng-ge, TIAN Yan-hong. The electrochemical performances of polythiophene/activated carbon composites as electrode materials in supercapacitors[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, 27(2): 152–155.
- [23] CROCE F, APPETECCHI G, PERSI L, SCROSATI B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *Nature*, 1998, 394(6692): 456–458.
- [24] WANG S, MIN K. Solid polymer electrolytes of blends of polyurethane and polyether modified polysiloxane and their ionic conductivity[J]. *Polymer*, 2010, 51(12): 2621–2628.
- [25] DEKA M, NATH A, KUMAR A. Effect of dedoped (insulating) polyaniline nanofibers on the ionic transport and interfacial stability of poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) based composite polymer electrolyte membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 327(1/2): 188–194.
- [26] NEVES S, CANOBRE S C, OLIVEIRA R S, FONSECA C P. Electrochemical performance evaluation of polyaniline/lithium manganese nickel oxide composites synthesized using surfactant agents[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(2): 1167–1173.
- [27] PAN L J, YU G H, ZHAI D Y, LEE H R, ZHAO W T, LIU N, WANG H L, TEE B C K, SHI Y, CUI Y, BAO Z N. Hierarchical nanostructured conducting polymer hydrogel with high electrochemical activity[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(24): 9287–9292.
- [28] LICOCIA S, TRAVERSA E. The nano-micro interface[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2004: 289–301.
- [29] HAWKER C J, CHU F, POMERY P J, HILL D J T. Hyperbranched poly (ethylene glycol)s: A new class of ion-conducting materials[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(11): 3831–3838.
- [30] TANAKA K, CHUJO Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(5): 1733–1738.
- [31] WU J, MATHER P T. POSS polymers: Physical properties and biomaterials applications[J]. *Polymer Reviews*, 2009, 49(1): 25–63.
- [32] KUO S W, CHANG F C. POSS related polymer nanocomposites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(12): 1649–1696.
- [33] WANG F, LU X, HE C. Some recent developments of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based polymeric materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(9): 2775–2780.
- [34] MATHER P T, JEON H G, ROMO-URIBE A, HADDADD T S, LICHTENHAN J D. Mechanical relaxation and microstructure of poly(norbornyl-poss) copolymers[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(4): 1194–1203.
- [35] HUSSAIN H, TAN B H, SEAH G L, LIU Y, HE C B, DAVIS T P. Micelle formation and gelation of (PEG-P(MA-POSS)) amphiphilic block copolymers via associative hydrophobic effects[J]. *Langmuir*, 2010, 26(14): 11763–11773.
- [36] XIAO S, NGUYEN M, GONG X, CAO Y, WU H B, MOSES D, HEEGER A J. Stabilization of semiconducting polymers with

- silsesquioxane[J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(1): 25–29.
- [37] WANG J, YE Z, JOLY H. Synthesis and characterization of hyperbranched polyethylenes tethered with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanoparticles by chain walking ethylene copolymerization with acryloisobutyl-POSS[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(17): 6150–6163.
- [38] ZHENG L, HONG S, CARDOEN G, BURGAS E, GIDO S P, COUGHLIN E B. Polymer nanocomposites through controlled self-assembly of cubic silsesquioxane scaffolds[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(23): 8606–8611.
- [39] XU H, KUO S W, LEE J S, CHANG F C. Preparations, thermal properties, and T_g increase mechanism of inorganic/organic hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(23): 8788–8793.
- [40] YEN Y C, KUO S W, HUANG C F, CHEN J K, CHANG F C. Miscibility and hydrogen-bonding behavior in organic/inorganic polymer hybrids containing octaphenol polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(35): 10821–10829.
- [41] YEN Y C, CHENG C C, KUO S W, CHANG F C. A new poly (amide urethane) solid state electrolyte containing supramolecular structure[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2634–2637.
- [42] CHIU C Y, CHEN H W, KUO S W, HUANG C F, CHANG F C. Investigating the effect of miscibility on the ionic conductivity of $\text{LiClO}_4/\text{PEO}/\text{PCL}$ ternary blends[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(22): 8424–8430.
- [43] CHIU C Y, HSU W H, YEN Y J, KUO S W, CHANG F C. Miscibility behavior and interaction mechanism of polymer electrolytes comprising LiClO_4 and MPEG-block-PCL copolymers[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6640–6647.
- [44] 赵 峰, 钱新明, 汪尔康, 董绍俊. 离子导电聚合物电解质的研究[J]. *化学进展*, 2002, 14(5): 374–374.
ZHAO Feng, QIAN Xin-ming, WANG Er-kang, DONG Shao-jun. *Advanced in ionic conductive polymer electrolytes*[J]. *Progress in Chemistry*, 2002, 14(5): 374–374.
- [45] MAITRA P, WUNDER S L. Oligomeric poly (ethylene oxide)-functionalized silsesquioxanes: Interfacial effects on T_g , T_m , and ΔH_m [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(11): 4494–4497.
- [46] MAITRA P, WUNDER S L. POSS based electrolytes for rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(4): 88–92.
- [47] ZHANG H, KULKARNI S, WUNDER S L. Polyethylene glycol functionalized polyoctahedral silsesquioxanes as electrolytes for lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(2): A239.
- [48] ZHANG H, KULKARNI S, WUNDER S L. Blends of POSS-PEO ($n=4$)₈ and high molecular weight poly (ethylene oxide) as solid polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(14): 3583–3590.
- [49] CHINNAM P R, WUNDER S L. Polyoctahedral silsesquioxane-nanoparticle electrolytes for lithium batteries: POSS-lithium salts and POSS-PEGs[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(23): 5111–5121.
- [50] FLORJAŃCZYK Z, BZDUCHA W, LANGWALD N, DYGAŚ J R, KROK F, MISZTAŁ-FARAJ B. Lithium gel polyelectrolytes based on crosslinked maleic anhydride-styrene copolymer[J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45(21): 3563–3571.
- [51] ITOH T, YOSHIKAWA M, UNO T, KUBO M. Solid polymer electrolytes based on poly(lithium carboxylate) salts[J]. *Ionics*, 2009, 15(1): 27–33.
- [52] LEE J Y, LEE Y M, BHATTACHARYA B, NHO Y C, PARK J K. Solid polymer electrolytes based on crosslinkable polyoctahedral silsesquioxanes (POSS) for room temperature lithium polymer batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, 14(8): 1445–1449.
- [53] MICHEL A, FRANK E, DOUGLAS R M, HIROYUKI O, BRUNO S. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(8): 621–629.
- [54] FERRARI S, QUARTARONE E, MUSTARELLI P, MAGISTRIS A, PROTTI S, LAZZARONI S, FAGNONI M, ALBINI A. A binary ionic liquid system composed of *n*-methoxyethyl-*n*-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl)-imide and lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide: A new promising electrolyte for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1): 45–50.
- [55] OLIVIER-BOURBIGOU H, MAGNA L, MORVAN D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 373(1/2): 1–56.
- [56] OHNO H. Molten salt type polymer electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(10/11): 1407–1411.
- [57] TAKANORI F, TAKUZO A. Ionic liquids for soft functional materials with carbon nanotubes[J]. *Chemistry A: European Journal*, 2007, 13(18): 5048–5058.
- [58] FERNICOLA A, PANERO S, SCROSATI B, TAMADA M, OHNO H. New types of brønsted acid-base ionic liquids-based membranes for applications in PEMFCS[J]. *Chem Phys Chem*, 2007, 8(7): 1103–1107.
- [59] KEN M, KINJI A, TAKUSHI S, KENJI K, ICHIROH T, NAOHIRO T, DON N F, KENJI H, TAKANORI F, TAKUZO A. Highly conductive sheets from millimeter-long single-walled carbon nanotubes and ionic liquids: Application to fast-moving, low-voltage electromechanical actuators operable in air[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(16): 1582–1585.
- [60] 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.
- [61] MATSUMI N, KAGATA A, AOI K. Synthesis of supramolecular solid polymer electrolytes via self-assembly of diborylated ionic liquid[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(18): 6182–6186.
- [62] VURK S A, JOVANOVSKE V, POLLET-VILLARD A, JERMAN I, OREL B. Imidazolium-based ionic liquid derivatives for application in electrochromic devices[J]. *Solar Energy Material and Solar Cells*, 2008, 92(2): 126–135.
- [63] SUBIANTO S, MISTRY M K, CHOUDHURY N R, DUTTA N K, KNOTT R. Composite polymer electrolyte containing ionic liquid and functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes for anhydrous PEM applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(6): 1173–1182.
- [64] TANAKA K, ISHIGURO F, CHUJO Y. POSS ionic liquid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(50): 17649–17651.
- [65] TANAKA K, ISHIGURO F, CHUJO Y. Thermodynamic study of poss-based ionic liquids with various numbers of ion pairs[J]. *Polymer Journal*, 2011, 43: 708–713.
- [66] ČOLOVIĆ M, JERMAN I, GABERŠČEK M, OREL B. POSS based ionic liquid as an electrolyte for hybrid electrochromic devices[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(12): 3472–3481.
- [67] CHANG Y W, WANG E, SHIN G, HAN J E, MATHER P T. Poly(vinyl alcohol) (PVA)/sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane (SPOSS) hybrid membranes for direct methanol fuel cell applications[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, 18(7): 535–543.
- [68] FEUILLADE G, PERCHE P. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1975, 5: 63–69.
- [69] LI M, REN W, ZHANG Y, ZHANG Y. Study on properties of gel polymer electrolytes based on ionic liquid and amine-terminated butadiene-acrylonitrile copolymer chemically crosslinked by polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(1): 273–279.
- [70] KIM H S, MAH S K. Anode active material, method of preparing the same, and anode and lithium battery containing the material: United States, 0166634 A1[P]. 2008–08–30.
- [71] XUE Y H, LIU Y, LU F, QU J, CHEN H, DAI L M. Functionalization of graphene oxide with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) for multifunctional applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3: 1607–1612.
- [72] HENNIGE V, HYING C, HOERPEL G, JOST C, KUEHNLE A. Separator comprising non-conductive polymer fibers with porous inorganic coating, useful in electrochemical cells, especially lithium batteries, where the polymer includes silicon-oxygen clusters: Europe, DE 10304734 A1[P]. 2004–07–08.

(编辑 陈卫萍)