

SiO₂ 纳米纤维增强聚合物电解质的电化学性能

钟嘉伟¹, 沈之川¹, 杨 坤¹, 蒋世用², 詹世英³, 胡海玲³, 施志聪¹

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006; 2. 重庆大学电气工程学院, 重庆 400044;
3. 格力钛新能源股份有限公司, 珠海 519090)

摘 要: 复合聚合物电解质是未来固态锂电池最重要的候选电解质之一, 但其中无机填料易团聚, 难以形成连续的离子传输通路。通过静电纺丝和高温热处理手段得到柔性 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜, 采用扫描电子显微镜、Fourier 变换红外光谱、X 射线衍射和热重-微分热重法对样品进行了表征, 系统研究了电纺前驱体溶液中正硅酸乙酯的占比和聚合物浓度对纳米纤维多孔薄膜形貌及柔性的影响。并以该多孔薄膜作为支撑体, 制备了聚氧化乙烯(PEO)基复合聚合物电解质(CPE-SiO₂)。对其电化学性能进行了测试, 30 °C 时离子电导率达到 2.52×10^{-5} S/cm, 60 °C 时 LiFePO₄|CPE-SiO₂|Li 半电池可以在 1 C 倍率下充放电稳定循环 50 次, Li|CPE-SiO₂|Li 对称电池可在 60 °C 下充放电稳定循环 300 h, 为下一代高性能全固态电池的商业化提供了一种行之有效的思路。

关键词: 固态锂电池; 纳米纤维多孔薄膜; 二氧化硅; 复合聚合物电解质; 电化学性能

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1883-07

网络出版时间: 2022-05-30



Electrochemical Properties of Polymer Electrolyte Reinforced by SiO₂ Nanofibers

ZHONG Jiawei¹, SHEN Zhichuan¹, YANG Kun¹, JIANG Shiyong², ZHAN Shiyong³, HU Hailing³, SHI Zhicong¹

(1. Guangdong University of Technology, School of Materials and Energy, Guangzhou 510006, China;
2. Chongqing University, School of Electrical Engineering, Chongqing 400044, China;
3. Gree Altairnano New Energy Co., Ltd, Zhuhai 519090, China)

Abstract: Composite polymer electrolyte is one of the most promising electrolyte candidates for future solid state lithium batteries, but inorganic fillers used are prone to an agglomeration, thus being difficult to form a continuous ion transport pathway. Flexible SiO₂ nanofiber porous membranes were fabricated by an electrospinning technique and a heating treatment process. The samples were characterized by scanning electron microscope, fourier transform infrared spectrometer, X-ray diffractometer, and thermogravimetry analyzer. The effects of TEOS proportion and polymer concentration in electrospinning precursor on the morphology and flexibility of the nanofiber porous membranes were investigated. Moreover, the electrochemical properties of PEO based composite polymer electrolyte (CPE-SiO₂) were analyzed. The ionic conductivity of this composite electrolyte can reach 2.52×10^{-5} S/cm at 30 °C. LiFePO₄|CPE-SiO₂|Li can be steadily charged/discharged for 50 times at 1 C rate and 60 °C. Li|CPE-SiO₂|Li symmetric cell can keep a stable overpotential profile for 300 h with a low hysteresis at 60 °C. This work provides an effective approach for the commercialization of next generation high-performance all-solid-state batteries.

Keywords: solid state lithium batteries; nanofiber porous membranes; silicon dioxide; composite polymer electrolyte; electrochemical properties

锂离子电池在储能领域越来越重要, 但传统锂离子电池存在液体电解质易泄露、热稳定性差等安

全隐患^[1]。复合聚合物电解质(CPE)被认为是锂电池中最具前途的电解质, 因为它结合了无机和聚合物

收稿日期: 2021-12-24。 修订日期: 2022-01-13。

基金项目: 珠海市产学研合作项目(ZH22017001200059PWC)。

第一作者: 钟嘉伟(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 施志聪(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-12-24. Revised date: 2022-01-13.

First author: ZHONG Jiawei (1996—), male, Master candidate.

E-mail: kawai_z@163.com

Correspondent author: SHI Zhicong (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhicong@gdut.edu.cn

固态电解质的优点,具有较高的离子电导率、较高的机械性能以及良好的界面稳定性^[2]。纳米填料在 CPE 体系中至关重要,它可以作为固体增塑剂抑制聚合物的结晶动力学过程并促进无定形相的形成,从而提高固态电解质的离子电导率,并增强机械性能及热稳定性^[3]。然而,传统的纳米颗粒往往容易团聚在一起,导致比表面积与体积比下降,纳米材料在电池中的应用受到限制^[4]。

由于独特的形状与特性,一维(1D)纳米材料如纳米线、纳米棒、纳米纤维和纳米管等吸引了越来越多研究者的关注^[5–8]。纳米纤维是最重要的纳米材料之一,其制备方法主要有模板辅助合成法、气相法、自组装法、化学合成法、水热法和静电纺丝法等^[9–13]。静电纺丝因其可以在高压下将液体射流拉伸分裂成具有高比表面积、高孔隙率、取向和尺寸可控的纳米纤维而得到广泛关注^[14]。

具有较大比表面积的二氧化硅(SiO_2)颗粒作为无机填料,可提高 CPE 的离子电导率和机械强度,并能改善其与电极的接触性能^[15–17]。目前,制备 CPE 的方法主要为将无机陶瓷颗粒与聚合物混合,再进行成膜处理。然而,这种方法制备出的复合材料仍存在大量的结晶区域,导致离子电导率增幅不大,这是由于无机颗粒易发生团聚,聚合物与无机填料之间较弱的相互作用所导致的^[18]。无机纳米纤维可以在聚合物基质中形成连续的离子传输路径,更高效地协助离子进行传输^[19]。

纳米纤维多孔薄膜的形貌与性能取决于聚合物以及静电纺丝工艺参数,包括聚合物分子量、溶液浓度、溶剂、外加电场强度和电纺距离等^[20]。本工作着重研究前驱体溶液中正硅酸乙酯(TEOS)的含量以及聚乙烯醇(PVA)浓度对 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜柔性、形貌的影响,并将 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜与聚合物电解质复合,对 CPE 的离子电导率进行了测试,并将 CPE 与磷酸铁锂正极(LFP)和金属锂负极组装成半电池,使用 CPE 与金属锂片组装成对称电池,对 CPE 的电化学性能进行了研究。

1 实验

1.1 原料

正硅酸乙酯(TEOS, 纯度 $\geq 99\%$, 氯化物质量分数 $\leq 0.001\%$)、聚氧化乙烯(PEO, 黏均分子量 $M_v=600\ 000$)、丁二腈(纯度 99%)、聚乙烯醇 1788 型(PVA-1788, 醇解度 88%, 醋酸钠质量分数 $\leq 1\%$)、N-甲基吡咯烷酮(NMP, 纯度 $> 99.5\%$, 水含量 $<$

0.02%), 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI, 纯度 99.9%), 商用聚乙烯隔膜(PE)。

1.2 前驱体溶液的制备

以一定质量比将 PVA 颗粒与去离子水混合, 80 °C 搅拌 4 h 得到均匀的 PVA 水溶液, 作为静电纺丝模板液。将正硅酸乙酯、去离子水、盐酸在室温搅拌 12 h, 其中 Si 与 H^+ 的摩尔比为 1.00:0.01。将上述溶液等质量比共混搅拌 12 h, 得到用于静电纺丝的前驱体溶液。

1.3 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜的制备

将配置好的前驱体溶液装入静电纺丝装置(JDF-05), 施加电压为 20 kV, 溶液推进速度为 1 mL/h, 喷射装置与接收滚筒之间距离为 15 cm, 滚筒转动速度为 200 r/min, 环境温度为 (25 ± 5) °C, 环境湿度为 $(45\pm 5)\%$ 。将制得 PVA/ SiO_2 复合膜置于马弗炉中以 5 °C/min 的升温速率升温至 800 °C 并保温 1 h, 待温度降至室温, 得到 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜。

1.4 CPE 的制备

将 PEO、LiTFSI 以 $[\text{EO}]:\text{Li}^+=10:1$ 的比例溶于无水乙腈, 加入 5%(质量分数)的丁二腈, 再在 60 °C 搅拌 6 h 得到聚合物电解质前驱体溶液。将制得的溶液浇筑在 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜上, 在真空干燥箱中 60 °C 干燥 24 h。重复浇筑、干燥步骤 3 次, 以确保 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜被聚合物电解质完全填充, 制得 SiO_2 纳米纤维增强的复合聚合物电解质(CPE- SiO_2)。作为对比, 将商用 PE 多孔隔膜通过同样的方法制得 PE 基复合聚合物电解质(CPE-PE)。

1.5 磷酸铁锂正极极片的制备

使用前, 将正极活性材料磷酸铁锂(LFP)、黏结剂 PVDF 和导电剂 Super P 置于 60 °C 鼓风干燥箱内干燥 12 h。按 8:1:1 的质量比称取 LFP、PVDF 和 Super P 于研钵中研磨混匀, 加入少量 N-甲基吡咯烷酮, 球磨 3 h 后得到均匀的浆液。将制得的浆液使用 150 μm 刮刀涂覆在涂炭铝箔上, 经过 80 °C 真空干燥 12 h 后, 得到 LFP 正极极片, 使用切片机冲裁成直径为 10 mm 圆片。

1.6 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜和复合聚合物电解质的表征与测试

使用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-Ultima IV 型, $\lambda=1.540\ 6\ \text{\AA}$)对材料进行物相表征, 测试参数为 Cu 靶, K_α 射线, 衍射角范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率为 10 ($^\circ$)/min。使用冷场场发射扫描电子显微镜(S-4800)对样品进行形貌表征, 加速电压为 3~15 kV, 样品测试前进行喷金处理。使用热分析仪(SDT29600)对样

品进行热失重测试, 气氛为空气, 温度范围为室温到 800 °C, 升温速率 10 °C/min。使用 Fourier 红外光谱仪(IS50R)对样品进行红外光谱(FIR)表征, 测试范围为 400~4 000 cm⁻¹。

1.7 复合聚合物电解质电化学性能的测试

将制得的 CPE 膜用裁片机裁成直径为 19 mm 的圆片, 在氩气气氛手套箱内组装 CR2032 扣式电池。使用电化学工作站(ZIVE SP1)测试 SS|CPE-SiO₂|SS 以及 SS|CPE-PE|SS 电池中 CPE 膜在 30~90 °C 范围的离子电导率(σ), 并结合 Arrhenius 方程求得 CPE 的活化能。交流阻抗测试的频率范围为 10⁻¹~10⁶ Hz, 电压振幅为 10 mV。 σ 由下列公式求得:

$$\sigma = \frac{l}{R_b \times S} \quad (1)$$

其中: l 为 CPE 膜厚度; S 为不锈钢垫片面积; R_b 为 CPE 内阻。

使用电池测试系统(LANHE CT2001A)对 LFP|CPE-SiO₂|Li 以及 LFP|CPE-PE|Li 半电池的恒流充放电测试, 电池首圈以 0.1 C 循环, 后续均以 1 C 倍率循环。考察了 Li|CPE-SiO₂|Li 以及 Li|CPE-PE|Li 体系中 CPE 与锂金属之间的界面稳定性, 测试电流密度为 0.1 mA/cm², 测试温度为 60 °C。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜的结构和形貌

为了探究制备 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜的最佳煅烧温度, 对 PVA/SiO₂ 复合薄膜进行热质量损失分析, 其 TG-DTG 曲线如图 1 所示。由图 1 可见, PVA/SiO₂ 复合薄膜的热质量损失主要分为 3 个步骤。低于 200 °C 时, 热质量损失过程主要是因为 PVA/SiO₂ 复合薄膜内的水份蒸发所导致。温度在 200~460 °C, 发生第 2 次热质量损失。在 260 °C 后质量损失率开始增加, 并且在 330 °C 附近达到最大质量损失率, 主要是因为 PVA/SiO₂ 复合薄膜内的 PVA 受热发生分解。温度在 460~750 °C, 发生第 3 次热质量损失, 主要是因为复合薄膜中醇的彻底分解^[21-22]。此后, 样品的质量不再减小, 总质量损失 39.84%。因此, 制备 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜的煅烧温度确定为 800 °C, 以确保残留的有机物完全分解。

图 2 为 PVA/SiO₂ 复合薄膜及其经过 800 °C 煅烧 1 h 后得到的 SiO₂ 薄膜样品的 XRD 谱。由测试结果可知, PVA/SiO₂ 和 SiO₂ 的 XRD 谱在 $2\theta = 22^\circ$ 左右呈现出了 1 个典型的 SiO₂ 宽化衍射峰。对于 PVA/SiO₂, PVA 与 TEOS 发生了脱醇缩合反应, 结晶聚

合物 PVA 的分子链有序程度降低, 使得 PVA/SiO₂ 呈现无定形状态^[23]。煅烧后, 得到的 SiO₂ 纳米纤维 XRD 谱未出现尖锐的衍射峰, 但峰高稍微变大, 原因是少量的晶粒(JCPDS 75-0638)存在于无定形结构的 SiO₂ 中^[24]。通过静电纺丝手段, 正硅酸乙酯在酸的催化水解下, 会在链状硅-氧链上产生大量支链, 形成一种无定形结构, 正是这种无定形结构决定了 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜具有较好的柔性^[25]。

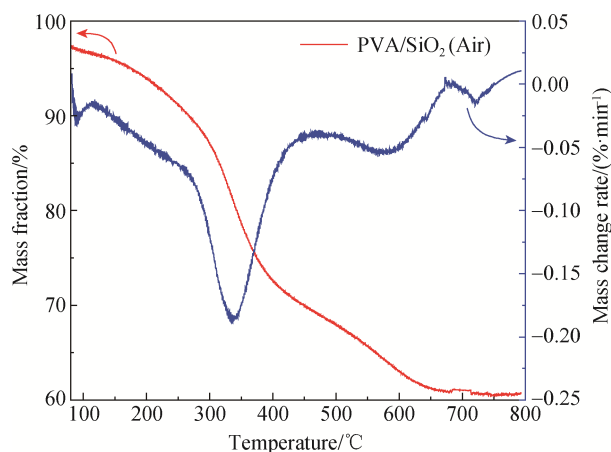


图 1 PVA/SiO₂ 复合薄膜的热重-微分热重曲线
Fig. 1 TG-DTG curves of the PVA/SiO₂ composite membranes

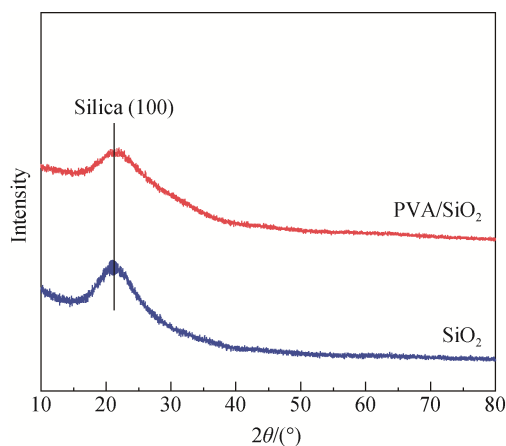


图 2 PVA/SiO₂ 复合薄膜以及 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of the PVA/SiO₂ composite membranes and SiO₂ nanofiber porous membranes

采用红外光谱对 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜成分进行了检测, 图 3 为 PVA/SiO₂ 复合薄膜纳米纤维和 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜的 FTIR 谱。PVA/SiO₂ 样品中, 在 3 359 cm⁻¹(—OH), 2 941 cm⁻¹(—CH₂), 1 721 cm⁻¹(C=O), 1 437 cm⁻¹(O=C—OR)处检测出了 PVA 的特征峰^[26-27]。此外, 在 1 074 cm⁻¹出现了 Si—O—Si 链的反对称伸缩振动峰^[28-29], 在 457 cm⁻¹和 799 cm⁻¹处可以观察到的吸收峰分别归因于 Si—O—Si 的弯曲

振动和对称伸缩振动,表明复合纤维中存在 SiO_2 。煅烧过后, PVA 特征峰消失,且在 950 cm^{-1} 附近出现的 Si-OH 弯曲振动吸收峰消失,表明 PVA 已完全分解。此外,在 1074 cm^{-1} 附近出现的吸收峰变得更为明显,表明此时为纯的 SiO_2 纳米纤维。由图 3 可见,经过高温煅烧后, PVA 可以被完全除去,将 PVA/ SiO_2 复合薄膜转变为 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜。

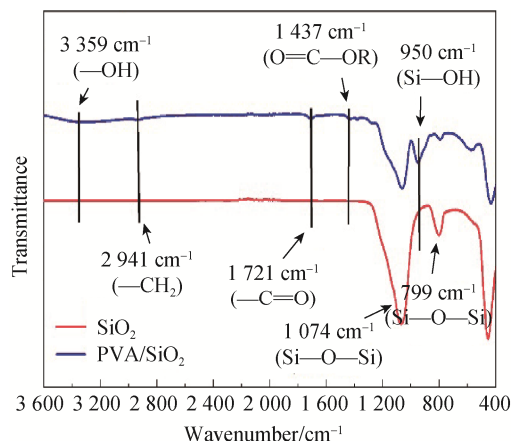


图 3 PVA/ SiO_2 复合薄膜以及 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜的 Fourier 红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of the PVA/ SiO_2 composite membranes and SiO_2 nanofiber porous membranes

为了探究 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜的柔性以及机械性能,对静电纺丝液中 TEOS 占比以及 PVA 溶液浓度进行了优化实验,如图 4 所示。当聚合物浓

度太低时,溶液的黏度低,会使得高分子链缠绕不足,导致射流不稳定性增加,无法对纤维进行充分地拉伸,使得纳米纤维的直径不均一。而当聚合物浓度过高,由于溶剂在溶液中的占比较小,聚合物溶液易在喷射针头处凝结,易堵塞针头从而导致不可纺性增加。由图 4 可见,当前驱体溶液中 PVA 的浓度为 8% 时,纤维的粗细不均一,煅烧后的纳米纤维多孔薄膜的成膜性较差。随着聚合物浓度的增加,纤维的直径变得较为均匀,薄膜的柔性和机械性能也相应提高。但当 PVA 浓度达到 12% 时,纤维直径的均一性再次变差,且针头堵塞情况加剧。结合薄膜的柔性以及可纺性,选择浓度为 10% 的 PVA 溶液作为 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜的前驱体的聚合物模板液。

图 5 为前驱体溶液中 TEOS 含量对 SiO_2 纳米纤维形貌的影响。当前驱体溶液中 TEOS 的含量为 20% 时,单根纤维的弯曲和扭曲程度较为严重,纤维粗细不均一,且有大量串珠产生, SiO_2 纳米纤维多孔薄膜的柔性以及机械性能均较差。随着 TEOS 含量的增加,串珠开始消失,纤维直径开始增加,且粗细也变得均匀一致, SiO_2 纳米纤维多孔薄膜的柔性以及机械性能较好。当 TEOS 含量增加到 30% 时,纤维的直径开始变得不均一,这是因为随着无机相比例的增大,前驱体溶液的均匀性变差,溶液的表面张力增大,导致射流不稳定性提高,溶液在电场作用下的拉伸和分裂能力减弱,使得纤维无法拉伸

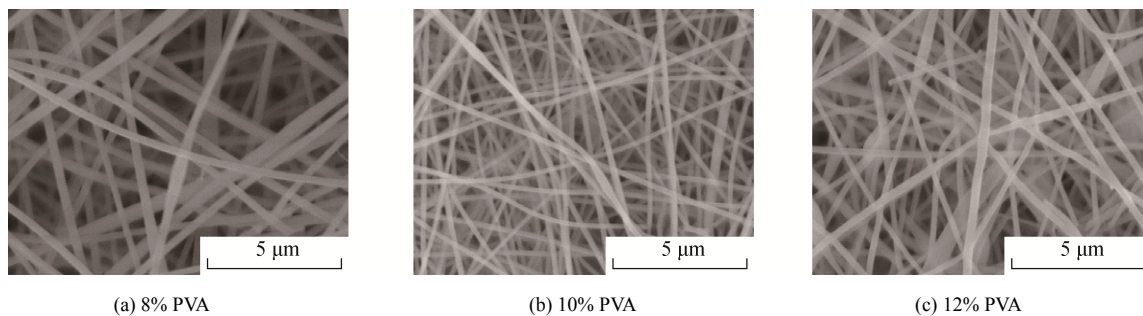


图 4 静电纺丝前驱体溶液中不同 PVA 浓度的 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of SiO_2 nanofiber porous membranes with different PVA concentration

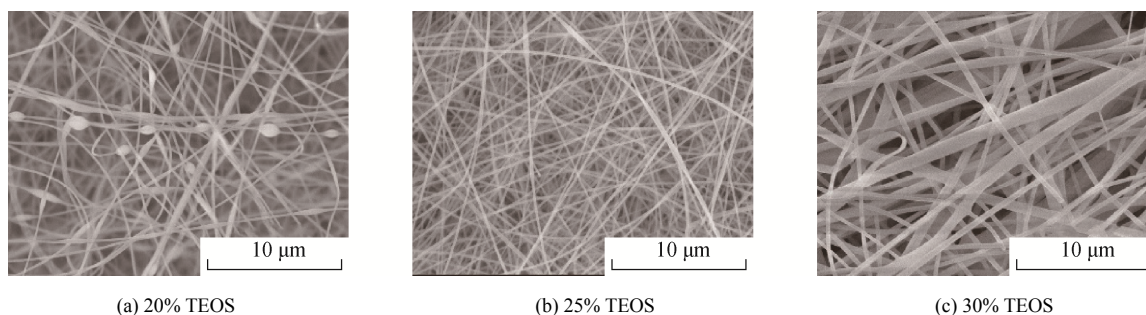


图 5 静电纺丝前驱体溶液中不同 TEOS 含量时制备的 SiO_2 纳米纤维多孔薄膜 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of SiO_2 nanofiber porous membranes with different TEOS content

充分。故前驱体溶液中 TEOS 占比为 25% 时, SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜的柔性和机械性能最佳。

静电纺丝前驱体溶液中聚合物浓度为 10%、TEOS 占比 25% 时, 煅烧后得到的 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜具有较好的柔性, 可反复弯折不变形(图 6a

和图 6b)。使用冷场场发射扫描电子显微镜对制得的 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜的表面和截面进行了表征(图 6c 和图 6d)。SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜中的纳米线呈无序排列, 纤维的粗细均一, 且纤维之间孔隙较大, 膜厚度约 140 μm 。

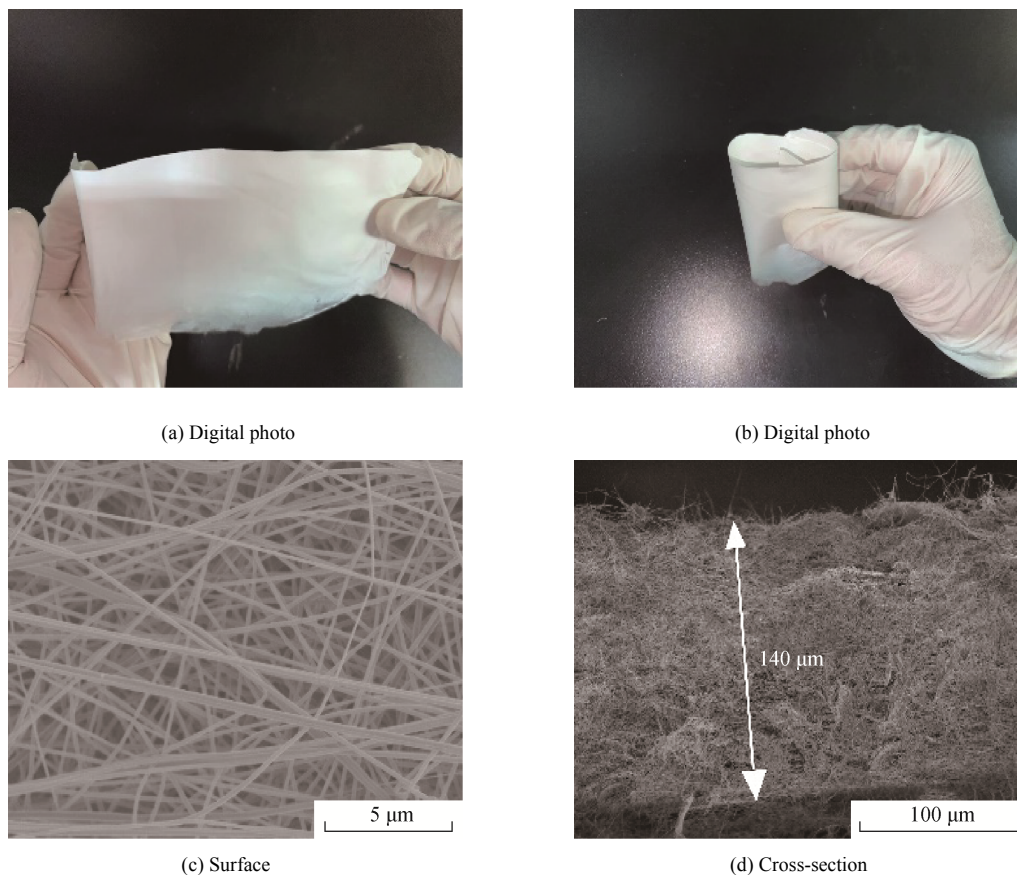


图 6 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜的数码照片、表面与截面 SEM 照片

Fig. 6 Digital photos of SiO₂ nanofiber porous membranes and surface and cross-section SEM images of SiO₂ nanofiber porous membranes

2.2 SiO₂ 纳米纤维增强的 PEO 基聚合物固态电解质的电化学性能

将 PEO 基聚合物电解质前驱体溶液浇筑到 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜中, 得到 SiO₂ 纳米纤维增强的 CPE-SiO₂, 表面与截面形貌如图 7 所示。由图 7 可见, SiO₂ 纳米纤维之间的孔隙已被 PEO 基聚合物电解质完全填充, 形成了“钢筋混凝土”式结构。SiO₂ 纳米纤维骨架可以提高 CPE-SiO₂ 的机械性能, 并为锂离子传输提供连续的通道。

对制得的 SiO₂ 纳米纤维增强的 CPE-SiO₂ 进行了离子电导率测试, 并根据 Arrhenius 公式计算得到活化能。作为对比, 使用商用 PE 多孔隔膜代替 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜进行了对比试验, 测试结果如图 8 所示。CPE 的离子电导率在室温下达到了 $2.52 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 比 CPE-PE 提高了 1 个数量级。经

过计算, CPE-SiO₂ 的活化能为 0.513 eV, CPE-PE 的活化能为 0.596 eV, 表明 SiO₂ 纳米纤维骨架比多孔 PE 骨架更有利于锂离子的迁移。因为 SiO₂ 纳米纤维骨架大的比表面积以及高的孔隙率, 有利于在聚合物固态电解质中形成大量的有机-无机界面, 为固态电解质构筑了高效的离子传输通道, 并降低了 PEO 基聚合物固态电解质的结晶度, 有利于锂离子在聚合物链段上的迁移, 提高锂离子传导能力^[30]。

将 CPE-SiO₂ 和 CPE-PE 分别组装成锂锂对称的扣式电池, 并在 60 $^{\circ}\text{C}$ 进行了充放电循环测试。如图 9 所示, 在 0.1 mA/cm^2 的电流密度下, Li|CPE-SiO₂|Li 的过电位为 10 mV, 且稳定循环 300 h 没有明显的过电位增大现象。相比之下, Li|CPE-PE|Li 的起始过电位为 90 mV, 远大于 Li|CPE-SiO₂|Li, 并且在循环过程中过电位逐渐增大。结果表明, SiO₂ 纳米纤维可

以提高聚合物固态电解质的循环稳定性,有效抑制锂枝晶的生长。这是因为 SiO_2 纳米纤维提供了更高效

的离子传输通道,可以有效降低锂离子在负极表面的局部浓度,提高负极与固态电解质界面的稳定性^[31]。

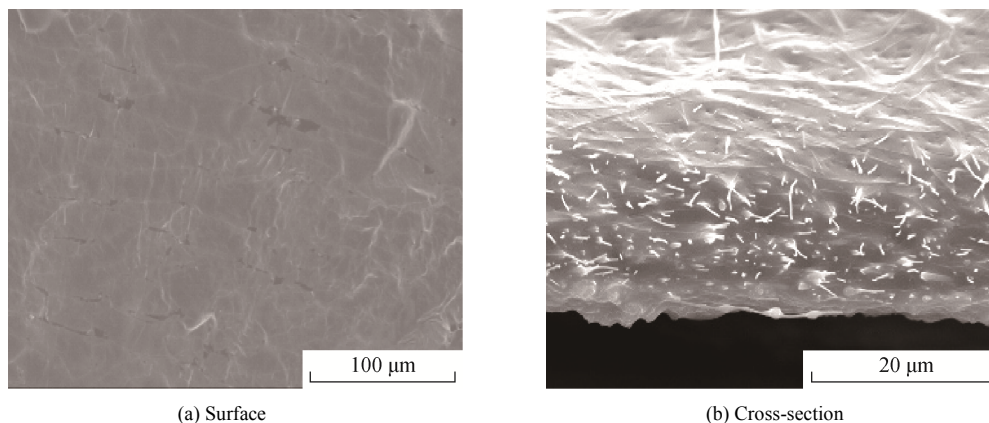


图 7 CPE- SiO_2 的表面和截面形貌的 SEM 照片

Fig. 7 Surface and cross-section SEM images of CPE- SiO_2

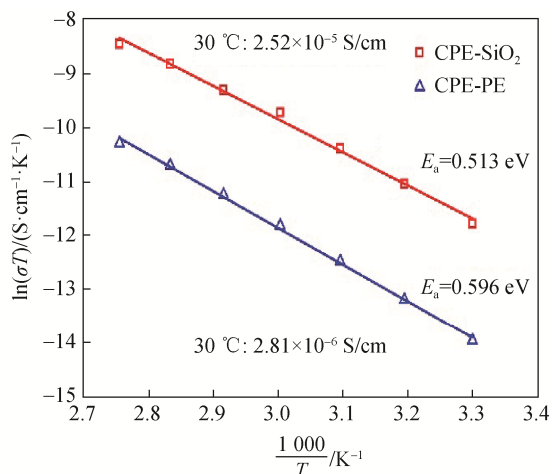


图 8 CPE- SiO_2 和 CPE-PE 的 $\ln(\sigma T)$ - $1000/T$ 曲线线性拟合图

Fig. 8 Linear fitting figure of $\ln(\sigma T)$ - $1000/T$ curves of CPE- SiO_2 and CPE-PE

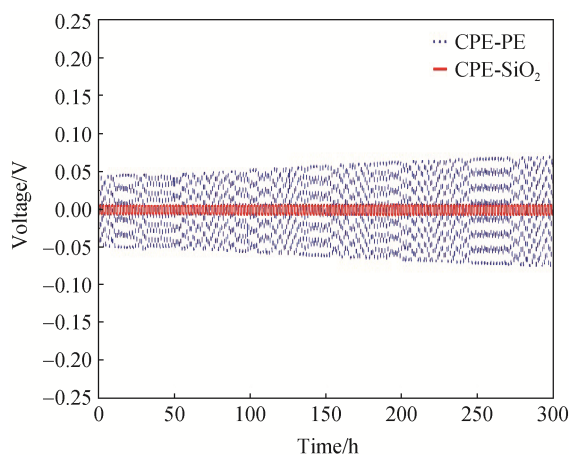


图 9 以 CPE- SiO_2 或 CPE-PE 为固态电解质组装成的锂锂对称电池在 0.1 mA/cm^2 电流密度和 60°C 下充放电循环的电压变化曲线

Fig. 9 Voltage profiles of lithium symmetric cells using CPE- SiO_2 or CPE-PE as solid electrolyte at a current density of 0.1 mA/cm^2 and at 60°C

为了进一步测试制得的 CPE 是否能应用于可充电锂离子电池,使用 LFP 作为正极,金属锂片作为负极,将 CPE- SiO_2 和 CPE-PE 分别组装成 LFP|CPE- SiO_2 |Li 以及 LFP|CPE-PE|Li 半电池,在 60°C 下以 1 C 的倍率进行了充放电循环测试。如图 10 所示, LFP|CPE- SiO_2 |Li 在循环 50 圈后,放电比容量为 $119.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 92.15%, Coulombic 效率保持在 99.9%。LFP|CPE-PE|Li 在循环初期,放电比容量与 LFP|CPE- SiO_2 |Li 接近,但在循环 20 圈后, Coulombic 效率开始下降,原因为 CPE-PE 与正负极之间界面存在较大的副反应。结果表明,相比 CPE-PE, CPE- SiO_2 表现出更好的电解质/电极的界面稳定性和充放电循环稳定性。

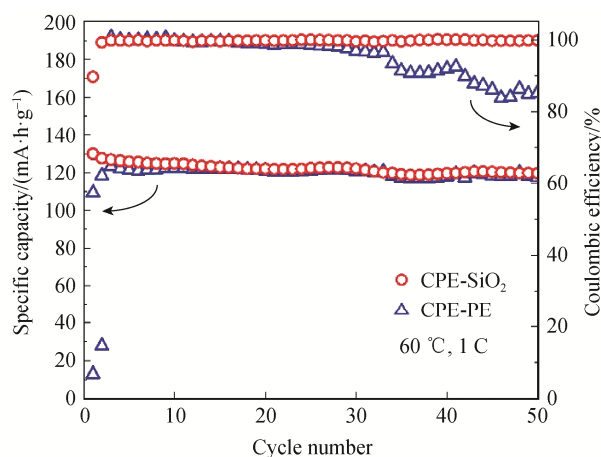


图 10 以 CPE- SiO_2 或 CPE-PE 为固态电解质组装成的 LFP|CPE|Li 半电池在 1 C 倍率和 60°C 下的充放电循环性能对比

Fig. 10 Cycling performance of LFP|CPE- SiO_2 |Li and LFP|CPE-PE|Li at 1 C and at 60°C

3 结论

采用静电纺丝和煅烧的方法制备出 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜。探究了前驱体溶液中 TEOS 占比以及 PVA 浓度对纳米纤维多孔薄膜的形貌、柔性的影响。当前驱体溶液中 TEOS 占比为 25%、PVA 浓度为 10% 时可以制得纤维粗细均一、柔性好、高孔隙率、无定形的 SiO₂ 纳米纤维多孔薄膜。SiO₂ 纳米纤维骨架可以有效提高 PEO 基聚合物电解质的离子电导率,并在 60 °C 下表现出出色的对锂循环性能以及倍率循环性能。SiO₂ 纳米纤维骨架可以有效降低复合聚合物电解质中 PEO 的结晶度,提高链段迁移能力,并提供高效锂离子传输通道,从而提高锂离子电导率,改善锂金属电池的循环性能。

参考文献:

- [1] LI L, SHAN Y, WANG F, et al. Improving fast and safe transfer of lithium ions in solid-state lithium batteries by porosity and channel structure of polymer electrolyte[J]. ACS Appl Mater Inter, 2021, 13(41): 48525–48535.
- [2] SHEN Z, ZHONG J, XIE W, et al. Effect of LiTFSI and LiFSI on cycling performance of lithium metal batteries using thermoplastic polyurethane/halloysite nanotubes solid electrolyte[J]. Acta Metall Sin-Engl, 2021, 34(3): 359–372.
- [3] SHEN Z, CHENG Y, SUN S, et al. The critical role of inorganic nanofillers in solid polymer composite electrolyte for Li⁺ transportation[J]. Carbon Energy, 2021, 3: 482–508.
- [4] LI Y, LI Q, TAN Z. A review of electrospun nanofiber-based separators for rechargeable lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 443(15): 227262.
- [5] MAI L, TIAN X, XU X, et al. Nanowire electrodes for electrochemical energy storage devices[J]. Chem Rev, 2014, 114(23): 11828–11862.
- [6] ZHENG Z, CHENG Y, YAN X, et al. Enhanced electrochemical properties of graphene-wrapped ZnMn₂O₄ nanorods for lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(1): 149–154.
- [7] ARAVINDAN V, SUNDARAMURTHY J, SURESH K P, et al. Electrospun nanofibers: A prospective electro-active material for constructing high performance Li-ion batteries[J]. Chem Commun, 2015, 51(12): 2225–2234.
- [8] XIA Y, YANG P, SUN Y, et al. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications[J]. Adv Mater, 2003, 15(5): 353–389.
- [9] WU C, BEIN T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host[J]. Science, 1994, 264(5166): 1757–1759.
- [10] FAN Z, YAN J, WEI T, et al. Nanographene-constructed carbon nanofibers grown on graphene sheets by chemical vapor deposition: High-performance anode materials for lithium ion batteries[J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 2787–2794.
- [11] HARTGERINK J D, BENIASH E, STUPP S I. Self-assembly and mineralization of peptide-amphiphile nanofibers[J]. Science, 2001, 294(5547): 1684–1688.
- [12] MEIER C, WELLAND M E. Wet-spinning of amyloid protein nanofibers into multifunctional high-performance biofibers[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(10): 3453–3459.
- [13] SUPOTHINA S, RATTANAKAM R, TAWKAEW S. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanofiber[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2012, 12(6): 4998–5003.
- [14] WANG X, DING B, SUN G, et al. Electro-spinning/netting: A strategy for the fabrication of three-dimensional polymer nano-fiber/nets[J]. Prog Mater Sci, 2013, 58(8): 1173–1243.
- [15] JUNG H, JU D, LEE W, et al. Electrospun hydrophilic fumed silica/polyacrylonitrile nanofiber-based composite electrolyte membranes[J]. Electrochim Acta, 2009, 54(13): 3630–3637.
- [16] CHU P P, REDDY M J, KAO H M. Novel composite polymer electrolyte comprising mesoporous structured SiO₂ and PEO/Li[J]. Solid State Ionics, 2003, 156(1): 141–153.
- [17] WALLS H J, ZHOU J, YERIAN J A, et al. Fumed silica-based composite polymer electrolytes: Synthesis, rheology, and electrochemistry[J]. J Power Sources, 2000, 89(2): 156–162.
- [18] LIN D, LIU W, LIU Y, et al. High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte *via in situ* synthesis of monodispersed SiO₂ nanospheres in poly(ethylene oxide)[J]. Nano Lett, 2016, 16(1): 459–465.
- [19] LI Y, ZHANG W, DOU Q, et al. Li₇La₃Zr₂O₁₂ ceramic nanofiber-incorporated composite polymer electrolytes for lithium metal batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(7): 3391–3398.
- [20] XUE J, WU T, DAI Y, et al. Electrospinning and electrospun nanofibers: methods, materials, and applications[J]. Chem Rev, 2019, 119(8): 5298–5415.
- [21] IKEDA H, FUJINO S, KAJIWARA T. Preparation of SiO₂-PVA nanocomposite and monolithic transparent silica glass by sintering[J]. J Ceram Soc Jpn, 2011, 119(1385): 65–69.
- [22] LI J, SUO J, JIA L. Morphologies and mechanical properties of organic-inorganic multilayered composites[J]. Polym Eng Sci, 2010, 50(4): 689–696.
- [23] CHANG M, CUI W, LIU J, et al. Facile preparation of porous inorganic SiO₂ nanofibrous membrane by electrospinning method[J]. J Nanomater, 2017, 2017: 9621515.
- [24] MAO X, SI Y, CHEN Y, et al. Silica nanofibrous membranes with robust flexibility and thermal stability for high-efficiency fine particulate filtration[J]. RCS Adv, 2012, 2(32): 12216–12223.
- [25] 马志军. 静电纺丝技术制备低维微纳功能材料及应用研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2011.
- MA Zhijun. Fabrication of low-dimensional micro/nano functional materials with electrospinning and exploration of their potential applications (in Chinese, dissertation). Zhejiang: Zhejiang University, 2011.
- [26] GUO M, DING B, LI X, et al. Amphiphobic nanofibrous silica mats with flexible and high-heat-resistant properties[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(2): 916–921.
- [27] DAI Z, YAN F, QIN M, et al. Fabrication of flexible SiO₂ nanofibrous yarn *via* a conjugate electrospinning process[J]. E-Polymers, 2020, 20(1): 600–605.
- [28] GUO M, DING B, LI X, et al. Amphiphobic nanofibrous silica mats with flexible and high-heat-resistant properties[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(2): 916–921.
- [29] 黄健, 张爱满, 房猛, 等. 通过憎水振动表面常压连续制备二氧化硅气凝胶球填料[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8): 1151–1159.
- HUANG Jian, ZHANG Aiman, FANG Meng, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1151–1159.
- [30] WANG M, WU Y, QIU M, et al. Research progress in electrospinning engineering for all-solid-state electrolytes of lithium metal batteries[J]. J Energy Chem, 2021, 61: 253–268.
- [31] JAYAWARDENA K D G I, BANDARA R M I, MONTI M, et al. Approaching the shockley-queisser limit for fill factors in lead-tin mixed perovskite photovoltaics[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(2): 693–705.