

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20180503.001

大倍率高耐热聚醚酰亚胺-聚偏氟乙烯芯壳 纳米纤维锂离子电池隔膜

崔巍巍^{*1,2}, 孟庆朋¹, 王振宇¹, 翁凌¹, 刘立柱¹, 张春琪²

(1. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040; 2. 苏州太湖电工新材料股份有限公司, 苏州 215214)

摘要: 以高耐热、高强度的聚醚酰亚胺(PEI)为芯层材料, 以电解液亲和性和界面稳定性优良的聚偏氟乙烯(PVDF)为壳层材料, 构建了一种具有同轴结构的大倍率、高耐热 PEI-PVDF 纳米纤维锂离子电池隔膜。通过 SEM、TEM、TGA、电化学工作站、电池测试系统对 PEI-PVDF 同轴隔膜的微观形貌和性能进行测试与表征。结果表明: PEI-PVDF 同轴纤维具有清晰的核心结构, 与商业隔膜相比, PEI-PVDF 同轴隔膜具有优异的热稳定性, 在 180℃ 下处理 2 h, 尺寸稳定并未发生热收缩; 吸液率达到 520%; 电化学稳定性优异, 电化学窗口达到 5.0 V; 离子电导率达到 2.3 mS·cm⁻¹; 采用 PEI-PVDF 隔膜组装的锂离子电池在 8 C 的放电流下放电比容量仍能达到 107 mAh·g⁻¹, 再回到 0.2 C 时恢复到原始比容量的 95.4%, 且电池在 1 C 电流下循环 100 次后容量保持率高达 92.5%, PEI-PVDF 隔膜表现出的大倍率、高耐热的特点说明该纤维膜是一种高功率、高安全的锂离子电池隔膜。

关键词: 同轴静电纺丝; 锂离子电池隔膜; 聚醚酰亚胺; 聚偏氟乙烯

中图分类号: TB332; TQ340.64

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2019)01-0069-08

A high rate and heat-resistant polyether imide-polyvinylidene fluoride core-shell nanofiber separator for lithium-ion battery

CUI Weiwei^{*1,2}, MENG Qingpeng¹, WANG Zhenyu¹, WENG Ling¹, LIU Lizhu¹, ZHANG Chunqi²

(1. College of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 2. Suzhou Taihu Electric Advanced Material Co. Ltd., Suzhou 215214, China)

Abstract: A new type nanofiber separator with coaxial structure for lithium ion battery was constructed through electrospinning method. Polyether imide (PEI) was adopted as the core layer material due to its high heat-resistance and high strength, and polyvinylidene fluoride (PVDF) with excellent electrolyte affinity and interfacial stability was adopted as the shell layer material. The structure and performances of PEI-PVDF coaxial separator were investigated by SEM, TEM, TGA, electrochemical workstation, and battery test system. The results show that PEI-PVDF coaxial fiber has a clear core-shell structure. Compared with the commercial separator, it has excellent thermal stability and does not shrink after treated at 180℃ for 2 h. The liquid electrolyte absorption rate also increases greatly, and reaches up to 520%. The electrochemical stability window is up to 5.0 V. The ionic conductivity is 2.3 mS·cm⁻¹. The lithium ion battery assembled with PEI-PVDF coaxial separator still show the specific discharge capacity of 107 mAh·g⁻¹ at discharge current density of 8 C. In the recovery at 0.2 C rate, the specific capacity retain 95.4% of its original specific capacity. The coulombic efficiency of the batteries is 92.5% after 100 cycles of charge and discharge. The characteristics of the high rate and high heat resistance of the PEI-PVDF separator show that it is a kind of high power, high safety separator for lithium ion battery.

Keywords: coaxial electrospinning; lithium ion battery separator; polyether imide; polyvinylidene fluoride

收稿日期: 2018-01-25; 录用日期: 2018-03-21; 网络出版时间: 2018-05-03 15:37

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180503.001>

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51603057); 黑龙江省青年科学基金(QC2014C051)

通讯作者: 崔巍巍, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为锂离子电池隔膜 E-mail: cuiww@hrbust.edu.cn

引用格式: 崔巍巍, 孟庆朋, 王振宇, 等. 大倍率高耐热聚醚酰亚胺-聚偏氟乙烯芯壳纳米纤维锂离子电池隔膜[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1): 69-76.

CUI Weiwei, MENG Qingpeng, WANG Zhenyu, et al. A high rate and heat-resistant polyether imide-polyvinylidene fluoride core-shell nanofiber separator for lithium-ion battery[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(1): 69-76 (in Chinese).

由于环境污染和化石燃料的枯竭, 可持续能源装置的发展已吸引越来越多的关注。锂离子电池(LIBS)作为一种储电装置被广泛应用在智能电子设备、便携式电子产品和电动汽车中^[1-3]。然而, LIBS存在各种安全问题, 其中内部短路是最关键的威胁之一^[4]。LIBS隔膜是防止电池内部短路的关键组件, 一个尺寸稳定性和耐热性良好的隔膜可以有效的防止电池内部短路^[5-6]。

聚烯烃因其优异的电化学稳定性和较高的机械强度被用作 LIBS 商业隔膜材料。但由于非极性材料不易吸收高介电常数的电解质, 聚烯烃隔膜表现出对液体电解质较差的吸收和保留能力, 容易造成高介电电解质的渗漏进而限制了 LIBS 的循环和倍率性能^[7-9]。更高极性的聚偏氟乙烯(PVDF)对电解液具有优良的亲和性和保持能力, 在 LIBS 隔膜的研究中备受关注^[10]。然而, PVDF 和 PVDF-六氟丙烯(HFP)隔膜也有其缺点, 由于本身的软化和熔融点较低, 造成它的热稳定性较差, 使它很难在大中型 LIBS 中得到应用^[11-12]。一些研究者为了提高 PVDF 的性能对其进行了改性, 如 Lee 等^[13]配制 PVDF/三氟氯乙烯(CTFE)/Al₂O₃ 复合体系, 并在隔膜两侧各沉积一层纳米纤维, 这种隔膜在 105℃ 热处理 1 h 条件下收缩率仅为 2.2%, 而且所组装的电池具有良好的循环性能。Xiong 等^[14]用溶液铸膜法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜, 静电纺制备 PVDF 膜, 最终制备出 PVDF-PMMA-PVDF 三层复合纤维膜, 中间的 PMMA 因其与电解液的良好兼容性, 吸收较多的电解液, 使复合纤维膜具有较高的离子电导率。传统一般采用涂层的方法来提高 PVDF 膜的某些性能, 但这种多层结构隔膜的工艺较复杂, 导致隔膜成本增加, 很难适用于工业生产, 且多层结构的复合使电池隔膜的厚度增加, 不利于隔膜向薄层化发展, 也限制了锂离子在隔膜中的快速通过。

聚醚酰亚胺(PEI)是在聚酰亚胺(PI)链上引入醚键形成的一类高聚物, PEI 作为一种无定形聚合物, 耐热性好, 可以在 180~220℃ 内长期使用, 且高温下不易收缩, 具有很高的机械强度^[15-17]。在本研究中为了提高 LIBS 隔膜的热稳定性和对电解液的亲和性, 通过同轴静电纺丝的方法把耐高温、高强度的 PEI 作为骨架引入到 LIBS 隔膜体系中, 同时在其表面包覆具有优良的电解液亲和性和界面稳定性的 PVDF, 形成一种芯-壳结构的纳米纤维膜。

并研究这种一次成型的高耐热、高电解液亲和性薄膜作为 LIBS 隔膜表现出的优异性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚偏氟乙烯(PVDF), $M_w = 300\ 000$, 法国阿科玛公司; 聚醚酰亚胺(PEI), 美国原 GE Ultem-1000; N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 天津富宇精细化工公司; 四氢呋喃(THF), 天津富宇精细化工公司; 液体电解质, 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司; 商业隔膜(Celgard 2325), 美国 LLC 公司; 纽扣电池外壳、正极(钴酸锂)、负极(石墨), 深圳市科晶智达科技有限公司。

1.2 PEI-PVDF 同轴隔膜的制备

把 1 g 的 PEI 加入到 3.5 g 的混合溶剂中, 形成 23wt% 的 PEI 溶液, 其中混合溶剂是 DMF 与 THF 以质量比为 6 : 1 配制而成; 把 2.5 g 的 PVDF 加入到 10 g 的混合溶剂中, 形成 20wt% 的 PVDF 溶液, 其中混合溶剂是由 DMF 与 THF 以质量比为 4 : 1 配制而成。

使用 PEI 溶液作为芯层, PVDF 溶液作为壳层, 进行同轴静电纺丝。静电纺丝设备主要有高压电源、两个注射泵、一个喷丝头(两个通道)和一个收集板。在喷丝头与收集板 20 cm 的距离内加上 15 kV 的电压。芯层的推进速率稳定在 0.4 mL·h⁻¹, 皮层的推进速率为 1.2 mL·h⁻¹, 同轴针头外径为 1.2 mm, 内径在 0.3 mm、0.4 mm、0.6 mm 变动, 纺丝时温度为 25℃, 湿度为 30%。PEI-PVDF 纤维用铝箔收集板以片状形式被收集起来, 在烘箱中 60℃ 下烘干 12 h, 得到 PEI-PVDF 同轴纤维膜。

1.3 性能测试

采用荷兰飞利浦公司的 SIRION 200 型扫描电子显微镜对喷金后隔膜的微观形貌进行观察; 使用 Image J 软件统计纤维直径分布; 采用美国 FEI 公司的 G2F30 型透射电镜来观察同轴电纺纤维的同轴结构; 将隔膜裁剪成直径为 15 mm 的圆片, 分别在 90℃、160℃、180℃ 下放置 2 h, 取出后测量其面积变化率, 对隔膜的热收缩性能进行分析。采用德国耐施公司的 STA-449F3 型热失重分析仪在 N₂ 保护下以 20℃/min 的升温速率从 100℃ 升温到 800℃, 对隔膜的热稳定性进行测试与分析; 将干燥的隔膜称重并放入电解液中, 在 Ar 填充的手套

箱中室温下浸泡不同时间后取出, 用滤纸快速拭去表面多余的电解液并称重, 根据下式计算其吸液率:

$$\eta = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中: M_1 为干膜质量(g); M_2 为湿膜的质量(g)。

采用法国 Biologic science instruments 公司的 VMP-3 型电化学工作站对所组装的纽扣电池进行线性伏安扫描和交流阻抗测试, 对隔膜的电化学稳定性和离子电导率进行测定^[18]。其中线性扫描伏安法在室温下进行测试, 扫描速率为 1 mV/s, 电压范围为 0~6 V, 交流阻抗的扫描频率范围为 0.1 Hz~1 MHz。离子电导率由下式算出:

$$\sigma = d/AR_b \tag{2}$$

式中: d 为聚合物电解质薄膜的厚度; A 是不锈钢电极的面积; R_b 为本体电阻。离子电导率测试体系为不锈钢/聚合物电解质/不锈钢的对称 CR2032 扣式电池, 电化学稳定窗口测试体系为不锈钢/聚合物电解质/锂的 CR2032 扣式电池。

采用 LiCoO₂ 材料为正极, 石墨为负极, 并滴加电解液组成纽扣电池。将组装后的扣式电池静置

12 h 后, 采用 NEWARE 电池测试系统对其进行循环寿命测试, 在 1 C 倍率下进行循环测试, 充放电区间为 2.5~4.1 V, 循环次数为 100 次。

2 结果与讨论

2.1 PEI-PVDF 同轴隔膜的微观形貌

图 1(a)、图 1(b)、图 1(c)分别为在同轴针头内、外径比为 1:4、1:3、1:2 下形成的纳米 PEI-PVDF 纤维 SEM 图像。图 2(a)、图 2(b)、图 2(c)分别为相应的纤维直径分布图。可以看出, 在针头内、外径比为 1:4 下形成的纤维平均直径为 864 nm, 在 1:3 下形成的纤维平均直径为 995 nm, 1:2 下的纤维平均直径为 1 309 nm, 说明随着针头内径的增加纤维直径逐步增大。在推进速率不变的情况下, 芯层针头内径的增加造成内层溶液的流出速率减小, 导致针头处形成的泰勒锥角度变大, 拉伸时产生的纤维直径随之增大^[19]。图 1(d)、图 1(e)、图 1(f)分别为内外喷丝头直径比为 1:4、1:3、1:2 下 PEI-PVDF 纤维的 TEM 图像。可以看出, 壳层聚合物 PVDF 可以完整的包裹芯层 PEI, 并未发生芯与壳相互融合的现象, 随着同轴针头内径的增大, 壳层厚度分别为 74.5 nm、

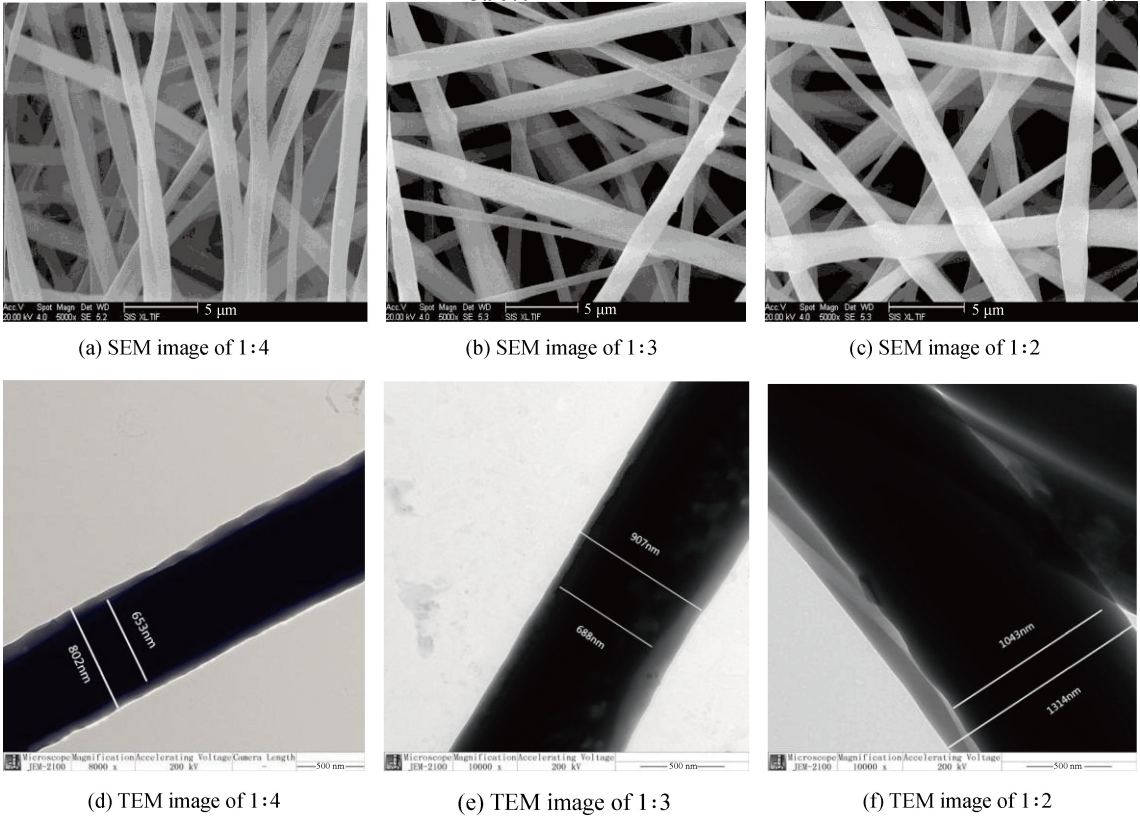


图1 聚醚酰亚胺-聚偏氟乙烯(PEI-PVDF)纤维内外喷丝头直径比为 1:4、1:3、1:2 的 SEM 图像和 TEM 图像

Fig.1 SEM and TEM images of PEI-PVDF fiber under inside and outside spinneret diameter ratio of 1:4, 1:3 and 1:2

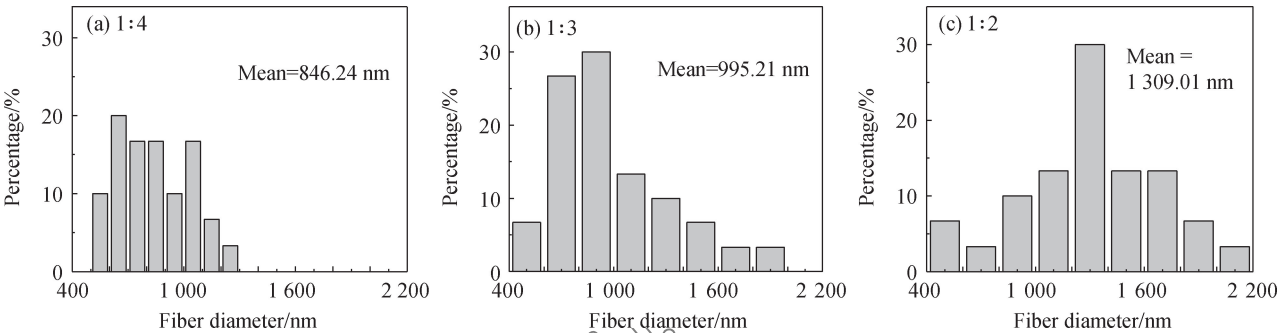


图2 内外喷丝头直径比为1:4、1:3、1:2下的PEI-PVDF纤维直径分布直

Fig. 2 Diameter distribution histograms of PEI-PVDF fiber under inside and outside spinneret diameter ratio of 1:4, 1:3, 1:2

109.5 nm、135.5 nm，有明显的增加趋势。

2.2 PEI-PVDF 同轴隔膜的热稳定性

图3为PEI-PVDF隔膜的热重(TG)和DSC曲线。可以看出,DSC曲线有两次大的热流变化,分别在165℃与470℃处。在470℃时隔膜开始分解产生热失重,而165℃并未产生热失重、熔融吸热,说明PEI-PVDF同轴复合纤维的PVDF组份开始熔融,熔融温度高于商业的PE隔膜^[20]。图4为PVDF、PEI、商业隔膜Celgard 2325、PEI-PVDF同轴隔膜在90℃、160℃、180℃下处理2h后的光学照片。可以看到,Celgard 2325隔膜在160℃时开始大幅度收缩,沿拉伸方向收缩了47.7%,在180℃下已经严重收缩变形,而PEI-PVDF同轴隔膜几乎未发生变化。图4中的PVDF和PEI隔膜作为对照,由于PEI本身具有很高的热稳定性,在180℃也并未发生收缩,而PVDF隔膜在160℃时就收缩了20%,180℃下已经开始严重变形,说明在180℃时

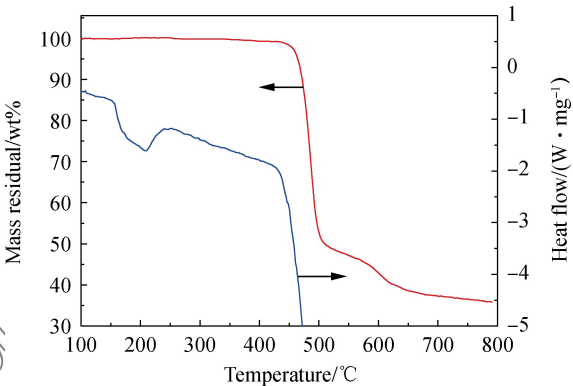


图3 PEI-PVDF隔膜的热重和DSC曲线

Fig. 3 TG and DSC curves of PEI-PVDF separator

PEI-PVDF同轴隔膜中PVDF熔化,芯层的PEI纤维起到了支撑作用,提高了隔膜的稳定性。图5为90℃、160℃、180℃处理后的PEI-PVDF同轴隔膜SEM图像。可知,90℃时纤维形貌良好并未发生变化,160℃时纤维表面有轻微熔化、黏连(如图中标记处),而在180℃时纤维表面的PVDF开始

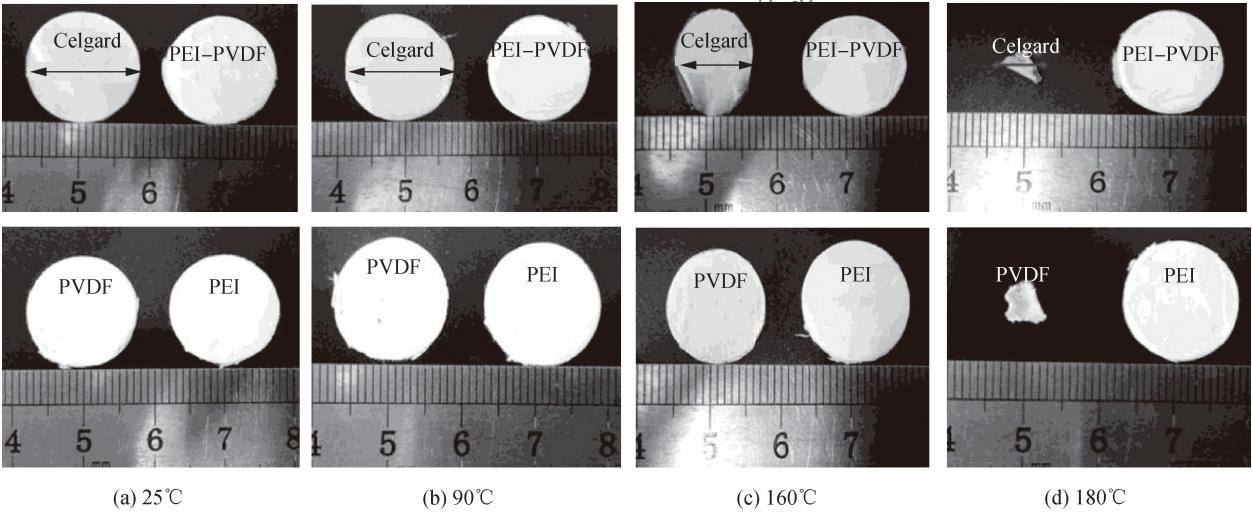


图4 Ceglard 2325和PEI-PVDF、PVDF和PEI分别在不同温度下处理2h后的光学照片

Fig. 4 Photographs of Ceglard 2325 and PEI-PVDF, PVDF and PEI being treated at different temperatures for 2 h

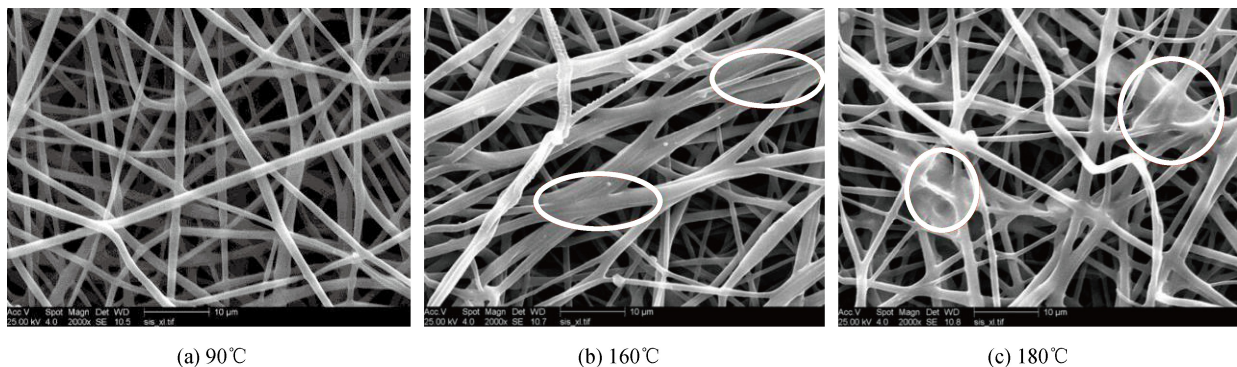


图 5 PEI-PVDF 隔膜分别在不同温度下处理 2 h 后的 SEM 图像
Fig. 5 SEM images of PEI-PVDF separator after being treated at different temperatures for 2 h

熔化(如图 5(c)标记所示)，可以清楚看到壳层 PVDF 融化后剩下的芯层 PEI。PEI-PVDF 同轴纤维在加热融化后，热稳定性良好的芯层依然能够提供支撑，保持了膜的完整性，防止了隔膜的热收缩。

2.3 PEI-PVDF 同轴隔膜的浸润性和吸液率

图 6 是液体电解质与商业隔膜、PEI-PVDF 同轴隔膜的润湿性光学照片。由图 6(b)可以看出，PEI-PVDF 同轴隔膜可以迅速的被液体电解质润湿，而商业隔膜的电解液未能铺展开。图 7 是 PEI-PVDF 同轴隔膜、商业隔膜对液体电解质的吸收随时间的变化曲线。可见，商业隔膜对电解质的吸收呈现逐渐增加的趋势，当浸泡 80 min 时吸收量达到最大，而 PEI-PVDF 同轴隔膜在 30 min 前吸收较为剧烈，尤其在前 20 min 吸收率已达到 350%，在 30~60 min 吸收变缓，在 60 min 后吸收达到平衡，吸液率为 520%。PEI-PVDF 纳米纤维膜是单根的纤维堆积，呈现三维网格结构，因此纳米纤维膜能够吸附大量的电解液并在短时间内达到稳定，

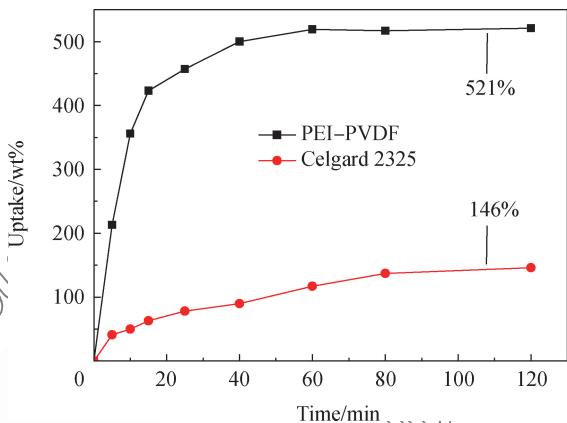


图 7 Celgard 2325 和 PEI-PVDF 隔膜的电解液吸收率
Fig. 7 Electrolyte uptake of Celgard 2325 and PEI-PVDF separator

即纳米纤维膜的润湿性较好，电解液能够瞬间铺展。

2.4 PEI-PVDF 同轴隔膜的电化学稳定性

图 8 为 PEI-PVDF 同轴隔膜和商业隔膜的电化学稳定性曲线。可以看出，PEI-PVDF 同轴隔膜在 0~5 V 的范围内曲线平稳并未产生凸起，说明 PEI-PVDF 同轴隔膜在很宽的电势范围内能保持其电化学稳定性。PEI-PVDF 同轴隔膜的电化学窗口稳定是由于 PEI 和 PVDF 具有较好的耐酸碱腐蚀性，在电解液中能够长时间稳定存在而不发生分解，从而使 PEI-PVDF 隔膜具有较高的电化学稳定性。PEI-PVDF 电纺同轴隔膜良好的电化学性能可以使其应用于不同正负极的 LIBS 中。

2.5 PEI-PVDF 同轴隔膜的离子电导率

图 9(a)为 PEI-PVDF 同轴隔膜的交流阻抗图谱。在 20℃时商业隔膜的离子电导率为 $0.7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，而 PEI-PVDF 同轴隔膜的离子电导率达到

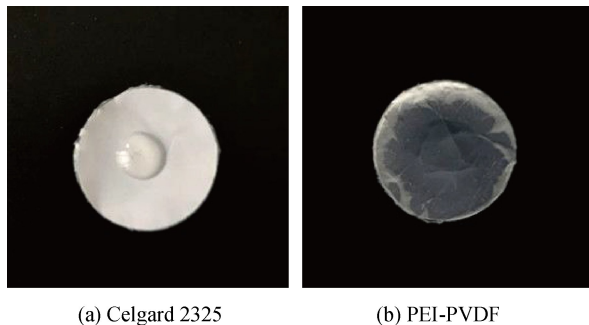


图 6 液体电解质与 Celgard 2325 和 PEI-PVDF 隔膜的润湿性光学照片
Fig. 6 Photographs of liquid electrolyte wettability on Celgard 2325 and PEI-PVDF separator

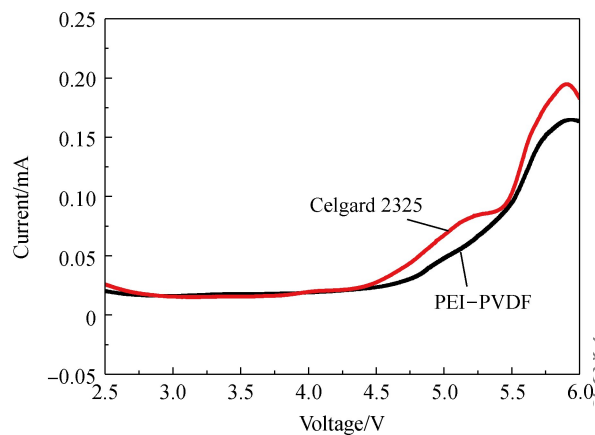
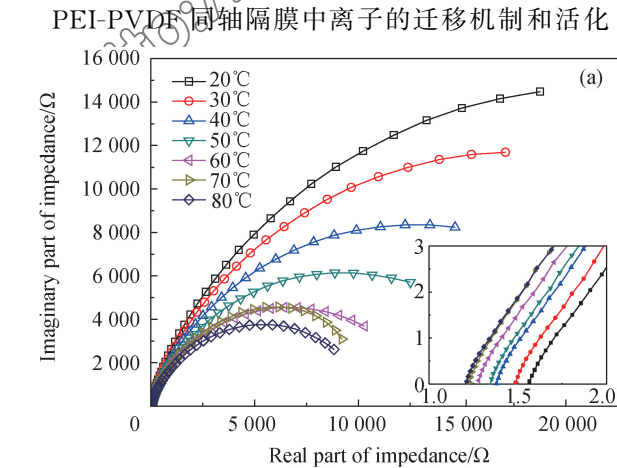


图 8 Celgard 2325 和 PEI-PVDF 隔膜的线性扫描伏安曲线
Fig.8 Linear sweep voltammetry of Celgard 2325 and PEI-PVDF separator

2.3 mS·cm⁻¹。可以看出，在 20~80℃ 范围的 PEI-PVDF 同轴隔膜随着温度的升高相应的离子电导率增加。



能由 Arrhenius 等式获得：
$$\sigma = A \exp((-E_a)/RT) \quad (3)$$

式中： σ 是同轴隔膜的离子电导率； T 是温度； A 是指数因子； R 是热力学常数； E_a 为电导活化能。

图 9(b) 为 PEI-PVDF 隔膜的离子电导率与温度的关系。可以看出， $\log \sigma$ 与温度的倒数呈线性关系，这是典型的 Arrhenius 曲线。计算出 E_a 为 4.02 kJ·mol⁻¹，低于一些报道的高性能隔膜^[21-22]。低的 E_a 反映出锂离子在扩散和转移时有较低的障碍。

2.6 PEI-PVDF 同轴隔膜的电池性能

图 10(a) 为 PEI-PVDF 同轴隔膜和商业隔膜组装的电池的倍率性能。可以看出，装配有 Celgard 2325 隔膜的电池在 0.2 C 电流密度下的放电比容量为 125.4 mAh·g⁻¹，在 0.2 C、0.5 C、1 C 小倍率的充放电电流下放电容量并未有明显的变化，在 2 C 倍率下放电比容量下降到 107.5 mAh·g⁻¹，但随着放电电流的增加放电容量急速下降，在 4 C 时

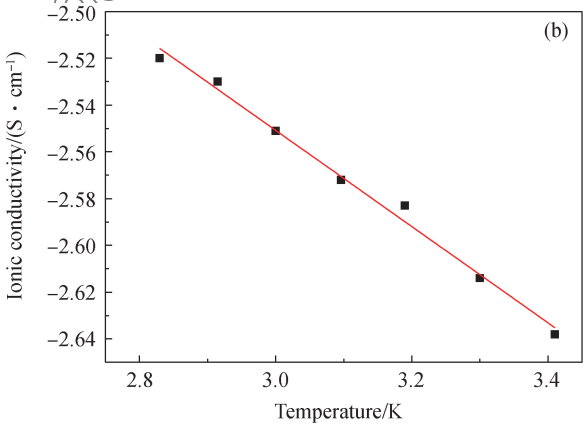


图 9 电解液浸泡的 PEI-PVDF 隔膜在不同温度下的交流阻抗谱和离子电导率

Fig.9 Alternating current impedance spectra and ionic conductivity of liquid electrolyte-soaked PEI-PVDF separator at different temperatures

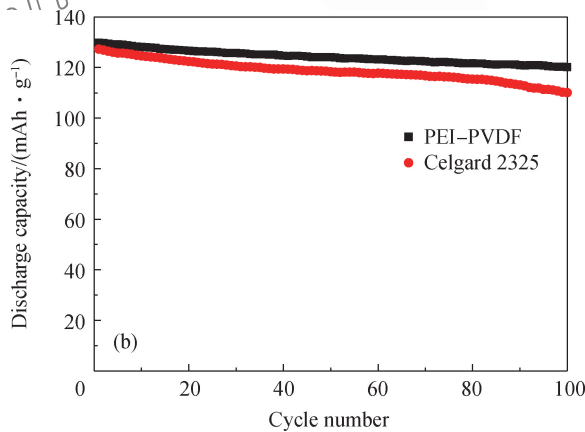
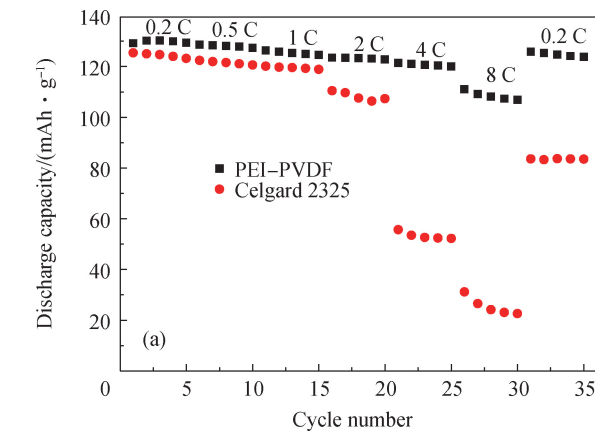


图 10 Celgard 2325 和 PEI-PVDF 隔膜组装锂离子电池的倍率性能(a)和循环性能(b)

Fig.10 Rate performance(a) and cycling performance(b) of lithium ionic battery assembled with Celgard 2325 and PEI-PVDF separator

放电比容量为 $55.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 到 8 C 时几乎失去所有的放电容量, 当再回到 0.2 C 时放电比容量为 $83.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 仅为初始时的 66.6% 。配有 PEI-PVDF 同轴隔膜的纽扣电池, 仅在 8 C 时出现稍许浮动, 但放电比容量仍能达到 $107 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 再回到 0.2 C 时比容量恢复到 $124.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 为原始比容量的 95.4% , 说明在大倍率下 PEI-PVDF 同轴隔膜比商业隔膜具有更好的容量保持率和恢复能力^[23]。

图 10(b) 为在放电/充电速率为 1 C 时 PEI-PVDF 同轴隔膜和商业隔膜电池的循环稳定性。可知, PEI-PVDF 同轴隔膜在 100 次循环后放电比容量为 $120.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 92.5% , 高于 Celgard 2325 隔膜的 86.6% , 说明在相同条件下 PEI-PVDF 同轴隔膜比 Celgard 2325 隔膜具有更好的循环性能, 优异的循环稳定性是由于同轴纤维的壳层对电解液有更好的亲和性和吸液能力^[24]。

3 结 论

(1) 通过本文给出的工艺参数和纺丝液浓度, 可以实现聚醚酰亚胺 (PEI) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 的同轴纺丝, 获得了一种 PEI-PVDF 芯壳纳米纤维, 且在推进速率不变的情况下, 通过改变针头的内径可以对纤维直径和纤维壳层的厚度进行调节。

(2) 制备的 PEI-PVDF 隔膜有较好的热稳定性, 在 180°C 时隔膜仍能保持完整性, 这是由于芯层的 PEI 在壳层融化后仍然起到支撑的作用, 提高了隔膜的热稳定性, 防止了电池隔膜的热收缩。

(3) 由于壳层的 PVDF 与电解液具有良好的亲和性, 使 PEI-PVDF 隔膜比商业隔膜更容易被电解液浸润。

(4) PEI-PVDF 隔膜的离子电导率常温下达到 $2.3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 高于商业隔膜的 $0.7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(5) PEI-PVDF 隔膜具有优异的电池循环性能和倍率性能。配有 PEI-PVDF 隔膜的电池在 1 C 的充放电流下循环 100 次后, 放电容量保持率依然达到 92.5% , 高于商业隔膜的 86.6% 。倍率性能优于商业隔膜, 在 8 C 的电流下放电比容量依然达到 $107 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在大倍率电流下循环后再回到 0.2 C 时其放电容量仍为原始的 95.4% , 表明 PEI-PVDF 隔膜支持大倍率充放电。

参考文献:

[1] 张建军, 岳丽萍, 刘志宏, 等. 高安全性阻燃动力锂离子电池

隔膜[J]. 中国科学化学, 2014, 44(7): 1069-1080.

ZHANG J J, YUE L P, LIU Z H, et al. High safety flame retardant power lithium ion battery separator[J]. Scientia Sinica Chimica, 2014, 44(7): 1069-1080 (in Chinese).

[2] JUNG J, LEE C, YU S, et al. Electrospun nanofibers as a platform for advanced secondary batteries: A comprehensive review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(3): 703-750.

[3] XIANG Y Y, LI J S, LEI J H, et al. Advanced separators for lithium-ion and lithium-sulfur batteries: A review of recent progress[J]. Chemsuschem, 2016, 9(21): 3023-3039.

[4] WU D Z, SHI C, HUANG S H, et al. Electrospun nanofibers for sandwiched polyimide/poly(vinylidene fluoride)/polyimide separators with the thermal shutdown function[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 727-734.

[5] KARUPPASAMY K, RHEE H W, REDDY P A, et al. Ionic liquid incorporated nanocomposite polymer electrolytes for rechargeable lithium ion battery: A way to achieve improved electrochemical and interfacial properties[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 40: 168-176.

[6] WANG Z H, ZHANG J, YANG Y X, et al. Flexible carbon nanofiber/polyvinylidene fluoride composite membranes as interlayers in high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 329: 305-313.

[7] LIU J Q, WU X F, HE J Y, et al. Preparation and performance of a novel gel polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride)/graphene separator for lithium ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2017, 235: 500-507.

[8] ZHANG S S. A review on the separators of liquid electrolyte li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(1): 351-364.

[9] COSTA C M, SILVA M M, LANCEROS-MENDEZ S. Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications[J]. RSC Advances, 2013, 3(29): 11404-11417.

[10] DAS S, GHOSH A. Structure, ion transport, and relaxation dynamics of polyethylene oxide/poly(vinylidene fluoride co-hexafluoropropylene)-lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide blend polymer electrolyte embedded with ionic liquid[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(9): 095101.

[11] NUNES J, COSTA C M, LANCEROS-MENDEZ S. Polymer composites and blends for battery separators: State of the art, challenges and future trends[J]. Journal of Power Sources, 2015, 281: 378-398.

[12] GOMES M C, CUNHA A, TRINDADE T, et al. The role of surface functionalization of silica nanoparticles for bioimaging[J]. Journal of Innovative Optical Health Sciences, 2016, 9(4): DOI: 10.1142/S1793545816300056.

[13] LEE Y, JEONG Y B, KIM D. Cycling performance of lithi-

- um-ion batteries assembled with a hybrid composite membrane prepared by an electrospinning method[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 195(18): 6197-6201.
- [14] XIONG M, TANG H, WANG Y, et al. Ethylcellulose-coated polyolefin separators for lithium-ion batteries with improved safety performance[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 1140-1146.
- [15] HAO J, LEI G, LI Z, et al. A novel polyethylene terephthalate nonwoven separator based on electrospinning technique for lithium ion battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 428: 11-16.
- [16] LI F S, WU Y S, CHOU J, et al. A mechanically robust and highly ion conductive polymer blend coating for high power and long life lithium ion battery anodes[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1): 130-137.
- [17] 巩桂芬, 王磊, 李泽. 静电纺聚乙烯醇磺酸锂/聚酰亚胺锂离子电池隔膜复合材料的电化学性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(10): 2632-2639.
- GONG G F, WANG L, LI Z. Electrochemical properties of lithium ethylene-vinyl alcohol copolymer sulfate/polyimide Li-ion battery separator composite by electrospinning[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2018, 35(10): 2632-2639 (in Chinese).
- [18] YANG C L, LI Z H, LI W J, et al. Batwing-like polymer membrane consisting of PMMA-grafted electrospun PVDF-SiO₂ nanocomposite fibers for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 495(1): 341-350.
- [19] 王欣, 邓亮, 刘勇, 等. 泰勒锥的形成及应用[J]. *计算机与应用化学*, 2011, 28(11): 1387-1392.
- WANG X, DENG L, LIU Y, et al. Formation and application of Taylor cone[J]. *Computer and Applied Chemistry*, 2011, 28(11): 1387-1392 (in Chinese).
- [20] ZHAO M, WANG J, CHONG C, et al. An electrospun lignin/polyacrylonitrile nonwoven composite separator with high porosity and thermal stability for lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(122): 101115-101120.
- [21] LI W, WU Y, WANG J, et al. Hybrid gel polymer electrolyte fabricated by electrospinning technology for polymer lithium-ion battery[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 67: 365-372.
- [22] 梁银峥. 基于静电纺纤维的先进锂离子电池隔膜材料的研究[D]. 上海: 东华大学, 2011.
- LIANG Y Z. Research on the advanced lithium-ion battery diaphragm materials based on ESD fiber[D]. Shanghai: Donghua University, 2011 (in Chinese).
- [23] LU Y, LI X, ZHANG S, et al. Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(12): 3834-3845.
- [24] 巩桂芬, 王磊, 徐阿文. 静电纺 PMMA/EVOH-SO₃Li 锂离子电池隔膜复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(3): 477-484.
- GONG G F, WANG L, XU A W. Preparation and properties of PMMA/EVOH-SO₃Li Li-ion battery separator composite by electrospinning[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2018, 35(3): 477-484 (in Chinese).