

文章编号: 1000-3851(2009)06-0054-07

# 基于 OMMT/PVDF - HFP 的锂离子电池用复合聚合物电解质

胡拥军<sup>\*1,2</sup>, 陈白珍<sup>2</sup>, 李义兵<sup>2</sup>

(1. 湖南城市学院 化学与环境工程系, 益阳 413000; 2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 对蒙脱石进行改性, 并用直接挥发溶剂法制备有机蒙脱石/聚偏氟乙烯-六氟丙烯复合聚合物电解质。用扫描电子显微镜和 X 射线衍射等对所制电解质性能进行表征, 用交流阻抗和充放电实验研究聚合物电池的电化学性质。结果表明: 直接挥发溶剂法制得的复合聚合物膜呈蜂窝状, 孔穴丰富, 强度增加, 浸取电解液后室温离子电导率为 1.51 mS/cm, 电化学稳定窗口为 5.5 V; 以 LiCoO<sub>2</sub> 为正极制得的聚合物电池 0.1C 充放电, 50 次循环后容量保持率达到 95.3%, 倍率放电能力较好, 有机蒙脱石的加入可改善电池的电极界面性质, 提高电池充放电循环性能。

**关键词:** 聚合物电解质; 锂离子电池; 离子电导率; 蒙脱石

中图分类号: TB332; TM912 文献标志码: A

## Composed polymer electrolyte based on OMMT/poly(vinylidene) fluoride - hexafluoropropylene for Li-ion batteries

HU Yongjun<sup>\*1,2</sup>, CHEN Baizhen<sup>2</sup>, LI Yibing<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China;

2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Montmorillonite was modified, and organo montmorillonite/poly(vinylidene) fluoride - hexafluoropropylene composed polymer electrolyte was prepared. Its morphologies and properties were characterized by scanning electron micrograph and XRD. The electrochemical properties of polymer batteries were studied with the AC impedance and charging-discharging test. The results show that the composed polymer membrane has rich micro-pores and exhibits 1.51 mS/cm of ionic conductivity at room temperature, and its electrochemical stability window reaches 5.5 V. When discharging at 0.1 current rate, the capacity maintenance ratio of the polymer battery prepared by LiCoO<sub>2</sub> cathode material is 95.3% after 50 cycles, and the polymer battery has excellent rate performance. By adding OMMT into polymer electrolyte, the interfacial impedance of polymer battery is stable, and its cycling performance is improved.

**Keywords:** polymer electrolyte; Li-ion battery; ionic conductivity; montmorillonite

凝胶聚合物电池因质量比能量高、无漏液危险和可任意形状化等特点而倍受人们关注<sup>[1-2]</sup>。聚合物电解质是聚合物电池的关键材料, 通常由高分子有机膜及储于膜中的电解液组成, 呈半胶态结构, 制备电池时将其夹于电池正负极之间, 电解质既充当隔膜分开正负极, 又起传输锂离子的作用。

聚合物电解质有聚氧化乙烯、聚丙烯酸酯及聚偏氟乙烯等几类。近年来对聚偏氟乙烯-六氟丙烯

(PVDF - HFP)研究最多。制备 PVDF - HFP 基聚合物电解质时, 可先用 Bellcore 工艺或相转移法制备出微孔膜, 然后将膜与电池正负极卷绕成电芯, 注液后电解质膜吸收电解液活化得聚合物电池<sup>[3-4]</sup>。上述 2 种制膜工艺相比: Bellcore 法要使用大量有机增塑萃取剂, 工艺复杂、成本高; 相转移法则是在聚合物溶液中引入非溶剂(通常为水), 从而使聚合物溶液发生相转移而造孔, 操作相对简单。不

过, 要实现该类聚合物电池的商业化应用, 除简化电解质制备工艺外, 还须保证其较高的室温离子电导率、较好的力学强度和稳定的电极界面性质。为此, 有研究者在制备聚合物电解质时将碳纳米纤维和离子液体同时引入电解质中<sup>[5]</sup>, 还有研究者用其它材料如聚乙烯醇等与 PVDF-HFP 交联共聚<sup>[6]</sup>, 或者是用几种不同单体聚合, 以制备具有梳状结构的聚合物电解质<sup>[7]</sup>, 提高离子电导率, 并增强其力学强度。更多的研究则是在电解质中添加无机纳米颗粒或陶瓷材料来改善其物理化学性能。不过, 该方法只有在用现场方法制备纳米颗粒, 或者是通过将无机材料与有机物单体共混, 然后再现场将单体聚合时才具有好的效果<sup>[8-10]</sup>。因为如果直接采用相转移法来制备无机/有机复合聚合物电解质, 则无机小颗粒在相转移过程中会因非溶剂的引入而发生“团聚”, 从而影响电解质膜的强度和表面性质, 进而降低其电化学性能<sup>[11]</sup>。

蒙脱石(MMT)是一种层状硅酸盐材料, 有机分子可插入其层与层间形成插层聚合物, 因此, 蒙脱石曾被用于制备无机/有机复合材料, 以改善橡胶、塑料等材料的结构、形态和性能。国内有人研究过全固态蒙脱石/聚氧化乙烯复合聚合物电解质的制备<sup>[12]</sup>, 但将蒙脱石用于制备锂离子电池用凝胶型聚合物电解质还未见研究报道, 能否利用蒙脱石来改善该类聚合物电解质的性质还有待研究。

本文中先对蒙脱石进行改性, 然后再制备蒙脱石/聚偏氟乙烯基复合聚合物电解质。实验基于以下分析: (1) 有机分子可插入蒙脱石的层间相互交联, 聚合物的插入还可使部分蒙脱石片层发生剥离, 形成原位制备的剥离型纳米片层<sup>[13]</sup>, 蒙脱石及剥离后的片层还可作为聚合物分子的交联点, 电解质强度可因此加强; (2) 蒙脱石的层状结构及对其实施的改性都可使其能与聚合物的溶剂发生相互作用, 从而使部分溶剂产生延迟挥发, 这样, 制备膜时就可能不用相转移法而直接采用挥发溶剂法<sup>[14]</sup>, 制膜工艺得到简化, 更关键的是不用相转移法则可避免引入非溶剂水, 制膜时则不会出现无机颗粒的“团聚”; (3) 蒙脱石的层与层之间以及制膜时产生的剥离型纳米片层均可吸收电解液中的少量杂质和水分, 减少电极界面钝化及腐蚀, 从而可能改善电池性能。

## 1 试验

### 1.1 蒙脱石(MMT)的改性

蒙脱石是无机亲水物质, 层间距小, 在有机溶液中难分散, 聚合物分子也较难插入到其层间, 因此先要对其进行化学改性。改性方法是用十六烷基三甲基胺盐与 MMT(浙江丰虹黏土有限公司)层间的无机离子通过离子交换形成有机蒙脱石(OM-MT), 这样, 蒙脱石的层间距增大, 有利于聚合物的插入, 同时, 层间的微环境由亲水变为亲油, 蒙脱石更易分散于有机溶剂中。具体过程是将蒙脱石溶于 20 wt% 的十六烷基三甲基胺, 80 ℃下磁力加热搅拌 4 h, 洗涤、抽真空干燥后磨细, 用傅里叶变换红外光谱仪(WQF-310)和 X 射线衍射仪(日本 Rigaku)对其进行分析。

### 1.2 聚合物膜的制备

将 PVDF-HFP 和蒙脱石分别与 N, N'-二甲基甲酰胺(DMF)混合, 超声振荡分散 30 min 再 60 ℃磁力加热搅拌 3 h, 静置除掉气泡, 得黏性溶液, 用湿膜制备器在玻璃板上涂布。相转移法制膜是先将涂布好的聚合物溶液初步挥发 30~45 min, 然后将聚合物溶液连同玻璃板一起浸入去离子水中产生相转移造孔, 待聚合物膜从玻璃上脱落后, 再 80 ℃抽真空干燥 4 h; 挥发溶剂法则只需让溶剂直接挥发 45 min 左右, 然后 80 ℃抽真空干燥 4 h。膜表面形貌用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜检测。

### 1.3 聚合物电池的制备及性能测试

将干燥后的微孔膜转入充满氩气的手套箱中吸取体积比 1:1:1 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸二甲酯(EC/DEC/DMC)增塑的 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 溶液(三菱化学), 然后将电解质夹于 LiCoO<sub>2</sub> 正极(湖南瑞翔)和锂片(北京有色研究院)之间, 制成 2032 型模拟电池。电解质吸液率、离子电导率、电化学稳定窗口按文献[15]方法测量; 力学强度用拉压两用测力计测试; 电池充放电在 BTS-51 二次电池性能检测仪(深圳 Neware)上进行, 其中恒流充放电电流为 20 mA/g, 起止电压 2.75~4.2 V, 限制电流为 0.01 mA; 电池交流阻抗测试在 CHI660B 电化学工作站上进行, 频率范围为 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蒙脱石改性结果分析

图 1 是改性前后蒙脱石的红外光谱图。改性后在 2851 cm<sup>-1</sup> 和 2920 cm<sup>-1</sup> 附近分别出现—CH<sub>3</sub>

Absorbance / a.u.

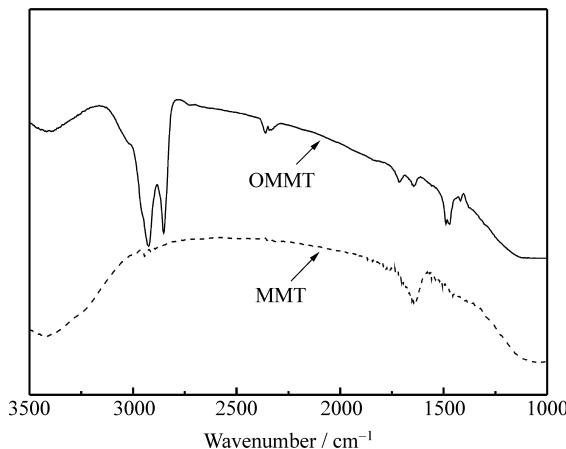


图 1 MMT 和 OMMT 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of MMT and OMMT

和 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动吸收峰, 原来在  $1655\text{ cm}^{-1}$  左右属于  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$  的吸收峰消失, 但在  $1540\text{ cm}^{-1}$  处出现了较强的 N—H 吸收峰, 表明改性后 MMT 片层间的无机阳离子已与有机离子发生了交换, 这样, 其层间微环境亲油性必将增强, 更易分散于有机溶液中。

图 2 是改性前后蒙脱石的小角 XRD 表征。改性前蒙脱石在  $2\theta = 5.79^\circ$  处出现很强的衍射峰, 改性后  $2\theta$  衍射角向小角方向移动, 据布拉格方程 ( $2ds\sin\theta = \lambda$ ) 可计算出蒙脱石的层间距从原来的  $1.32\text{ nm}$  增加到  $1.99\text{ nm}$ 。这是由于体积较大的有机阳离子基团与蒙脱石层间较小无机离子发生交换, 层间距扩大, 更利于制膜时聚合物分子的插入。

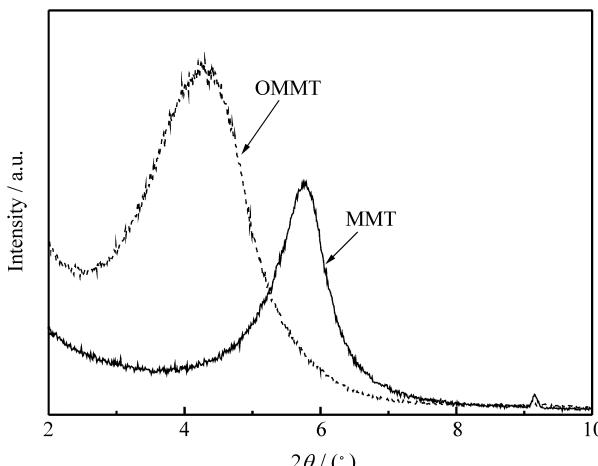


图 2 MMT 和 OMMT 的小角 XRD 图

Fig. 2 XRD spectra of MMT and OMMT

## 2.2 聚合物膜的表面形貌及性质

### 2.2.1 微孔膜的表面形貌

实验发现, 用相转移法制备蒙脱石复合聚合物电解质时, 样品表面颗粒团聚严重, 有裂纹。为此, 选用改性蒙脱石为增强体, 并用相转移和直接挥发溶剂 2 种方法来制备复合聚合物电解质, 其 SEM 照片见图 3。

由图可知, 尽管蒙脱石经改性后亲油性增强, 分散性变好, 但相转移制备的复合聚合物膜表面仍有大量固体颗粒, 部分孔道被堵塞(图 3(a))。这是因为改性蒙脱石在相转移过程中仍需与水长时间接触, 无法避免“团聚”现象发生。改用直接挥发溶剂法后, 由于复合聚合物溶液不须经水相发生相变, 避免了细小颗粒的“团聚”, 制备的聚合物膜产生了丰富的微孔, 呈蜂窝状, 且无颗粒堆积(图 3(b)和 3(c))。随着 OMMT 质量添加量的增加, 微孔孔径增大, 形貌也逐渐发生变化。当然, OMMT 添加量不宜过多, 达到 8% 时, 制备的聚合物膜上又开始出现固体颗粒的堆积(图 3(d)), 这与此时聚合物溶液黏度过大, 蒙脱石不能完全分散有关。上述实验证明了直接挥发溶剂造孔是可行的; 也说明只要解决好颗粒的“团聚”问题, 利用蒙脱石不仅能制备出复合聚合物微孔膜, 而且还可简化制备工艺。

### 2.2.2 挥发溶剂法造孔机制

将复合聚合物溶于 DMF 时, 根据溶剂所受作用力的不同可将其分成两类: 一类是溶剂中的大部分, 与聚合物分子之间作用力小, 挥发速度快, 记作本体溶剂 DMF(sol); 另一类是被 OMMT 的层与层之间吸收的溶剂, 以及与 OMMT 发生较强相互作用的溶剂, 记作 DMF(OMMT)。这是由于 OMMT 上存在硅氧键、羟基和氨基, 它们都可与 DMF 产生氢键和非典型氢键, 而且, 改性蒙脱石上增加的有机基团与 DMF 结构相似, 两者之间会因此产生较强分子间作用力。这样, 包容在 OMMT 层与层间以及与 OMMT 发生直接作用的溶剂挥发速度就会减慢, 即该部分溶剂会出现延迟挥发。当采用挥发溶剂法制膜时, 随着 DMF(sol)的快速挥发, 体系很快进入亚稳态, 产生聚合物的富相和贫相, 原溶液中的大部分 PVDF-HFP(富相)因失去溶剂而沉淀为固态聚合物膜, 成为微孔膜的骨架。而此时少量的 PVDF-HFP(贫相)仍溶于 DMF(OMMT), 它们填隙在骨架之间, 当该部分溶剂受热挥发后, 溶解的聚合物及 OMMT 就附于

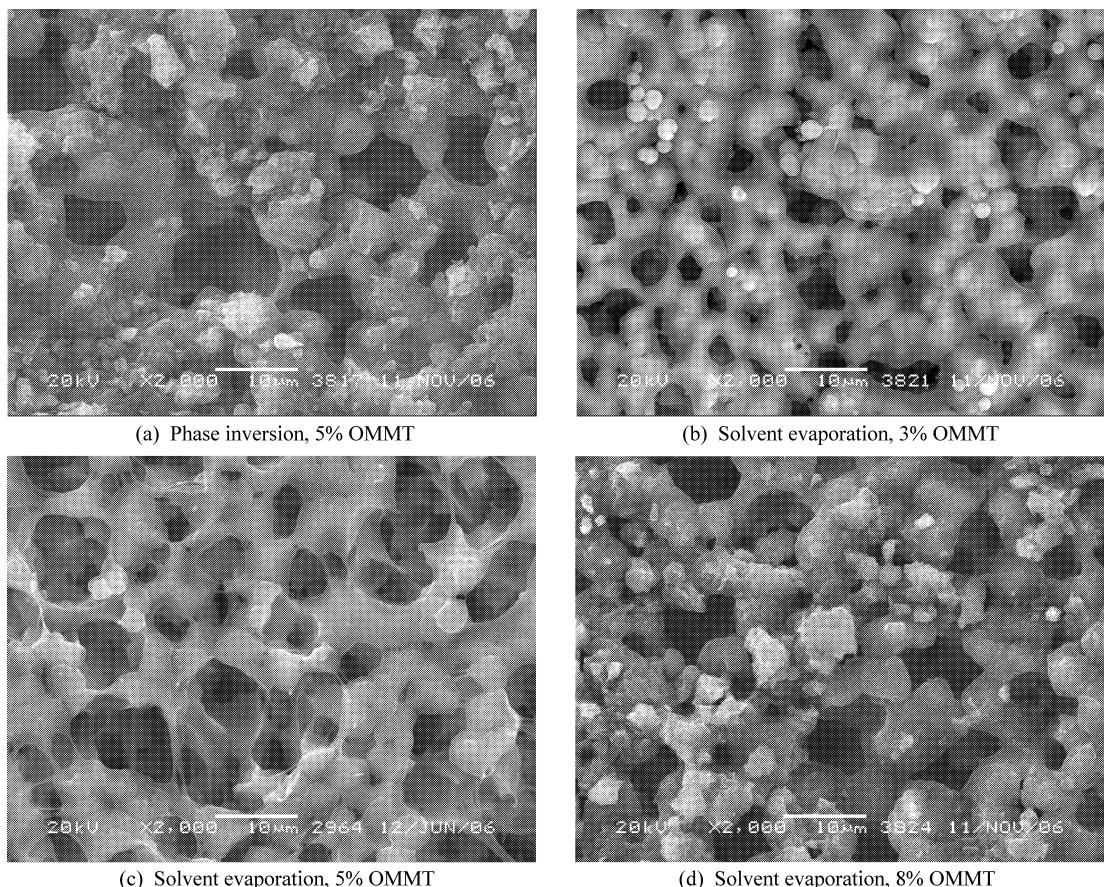


图 3 相转移法和挥发溶剂法制备的聚合物膜 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of polymer membranes prepared by phase inversion and solvent evaporation

微孔膜的骨架上, 形成 PVDF - HFP 包覆的微晶, 原来该溶液的位置就变成微孔。而实验也发现: 挥发溶剂时如果不添加 OMMT, 则制备的聚合物膜表面基本没有孔穴, 这就证明 OMMT 在造孔过程中起到了关键作用。

### 2.2.3 聚合物的 XRD 表征

凝胶型电解质是通过膜中电解液的离子迁移及聚合物分子的链段运动来实现导电, 而这两者都与聚合物的晶态含量有关。为此, 测量了添加 OMMT 前后 PVDF - HFP 的 XRD 衍射图, 见图 4。

由图可知: PVDF - HFP 为晶态和非晶态的混合体, 在  $2\theta$  为  $18.4^\circ$ 、 $19.8^\circ$ 、 $26.5^\circ$  和  $38.6^\circ$  处存在较强的衍射峰, 分别对应其  $(100)$ 、 $(020)$ 、 $(110)$ 、 $(021)$  衍射晶面。加入有机蒙脱石后,  $18.4^\circ$  和  $19.8^\circ$  的衍射峰仍然存在, 但峰形改变, 峰强度明显减弱,  $26.5^\circ$  和  $38.6^\circ$  处的 2 个衍射峰也基本消失或削弱成很弱的肩峰。说明 OMMT 或其片层嵌入聚合物分子的链段之间后, 阻碍并割断了聚合物晶态

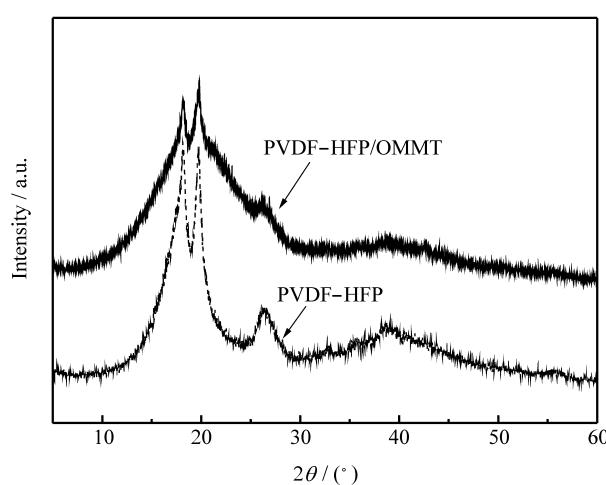


图 4 添加 OMMT 前后聚合物的 XRD 衍射图

Fig. 4 XRD spectra of polymer with and without OMMT

的连续生长, 抑制了其结构的规整排列, 使聚合物无定形相增加, 晶态含量降低, 从而利于聚合物对电解液的吸收及自身的塑化, 并因此提高电解质的电导率。

另外,实验还测试了OMMT加入聚合物前后的小角XRD衍射图。结果在加入PVDF-HFP后,OMMT的衍射峰向小角方向移动,强度略有下降,峰形也有所宽化。说明部分PVDF-HFP分子已插入到蒙脱石的层间形成了插层型复合材料,而且还可能使部分蒙脱石的片层发生了剥离。而对OMMT/PVDF-HFP复合聚合物膜的热重、差热测试结果则表明:聚合物膜在200℃前不软化、不变形,无质量损失,热稳定性良好。

### 2.3 聚合物电解质的性质

实验测得不同OMMT含量的聚合物电解质的性质如表1,其中1#样品用相转移法制备,其余样品用挥发溶剂法制备。

表1 不同OMMT含量的聚合物电解质的性能

Table 1 Properties of polymer electrolytes

Sample	OMMT mass fraction/%	Solution uptake /%	Mechanical strength /MPa
1#	0	360	1.26
2#	3	265	1.43
3#	5	310	1.75
4#	8	290	1.36

与相转移法制备的聚合物膜(1#样品)相比,挥发溶剂法制备的OMMT/PVDF-HFP复合聚合物电解质的吸液率虽有所下降,但吸液前后膜的形变减小,更有利于电池的组装。而且,OMMT分散到聚合物中后,聚合物分子可以其为交联点进行交联,并可插入其片层间相互连接,部分蒙脱石还能被聚合物分子撑开形成纳米片层起到交联点的作用,因此,电解质强度得到提高,如含5%OMMT的聚合物膜的强度提高近39%,制备的电池很少有短路现象。当然,蒙脱石含量不宜过高,因为随其添加量的增加,制膜时聚合物溶液黏度增大,OMMT分散性变差,导致膜中固体颗粒堆积,堵塞孔道,降低了电解质的吸液率和强度。因此,实验选用含5%OMMT的复合聚合物电解质来测其离子电导率和电化学稳定性。

图5就是交流阻抗法测得的不锈钢/复合聚合物电解质/不锈钢阻塞电池的图谱。图中实轴上的截距即电解质的本体阻抗 $R$ ,根据 $\sigma=D/(AR)$ ,其中 $D$ 为测试所用电解质膜的厚度(0.12 mm), $A$ 为其表面积( $1.34 \text{ cm}^2$ ),计算得其室温离子电导率 $\sigma$

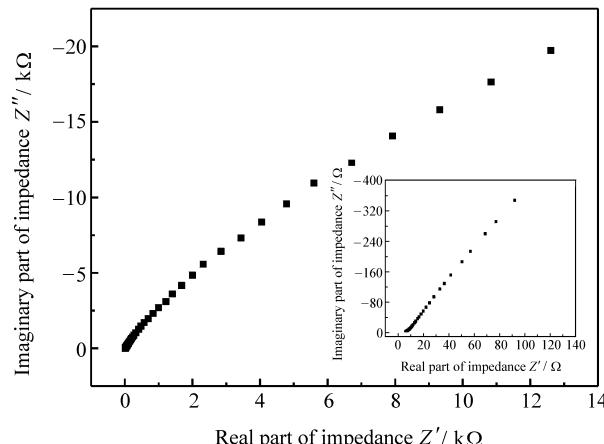


图5 不锈钢/OMMT/PVDF-HFP聚合物电解质/不锈钢阻塞电池的交流阻抗图

Fig. 5 Impedance spectrum of stainless/5%OMMT/PVDF-HFP electrolyte/stainless cell

为 $1.51 \text{ mS/cm}$ ,说明能满足商业电池的应用要求。

图6是以锂为参比和辅助电极,不锈钢为工作电极,在 $2 \text{ mV/s}$ 的扫描速度下测得的该复合聚合物电解质的循环伏安曲线。图中 $-0.5 \text{ V}$ 和 $+0.5 \text{ V}$ 左右出现的分别是锂在不锈钢上的沉积和溶解峰,5.5 V出现的是电解质的氧化电流峰,说明电解质在达到该电压时才开始被氧化,即电解质的电化学稳定窗口为5.5 V,能满足锂离子电池的应用要求。

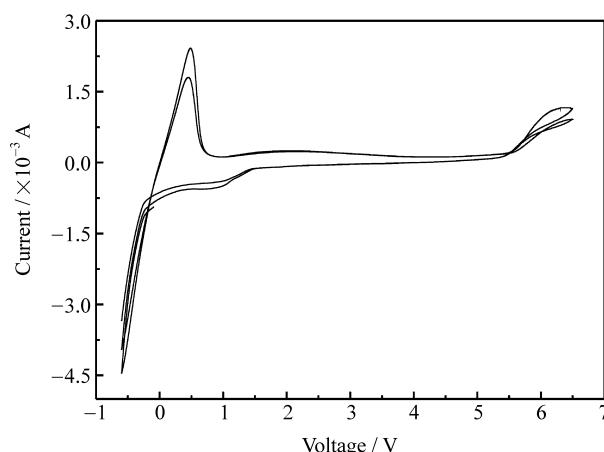


图6 OMMT/PVDF-HFP电解质的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammogram of OMMT/PVDF-HFP composite polymer electrolyte

### 2.4 添加OMMT的聚合物电池的性能

图7是使用含OMMT为5%的复合聚合物电解质的电池以0.1C充放电得到的曲线。

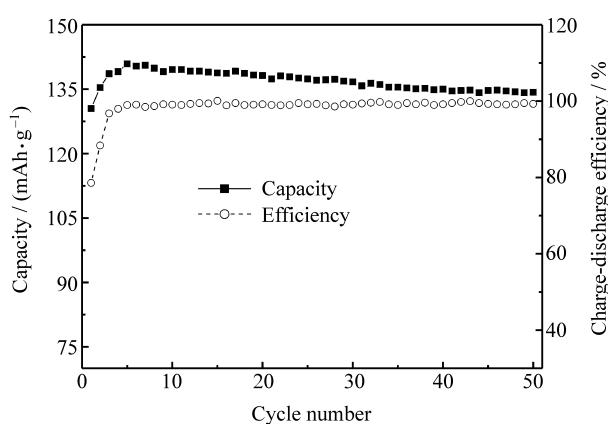


图 7 OMMT/PVDF - HFP 复合聚合物电池的循环性能

Fig. 7 Cycle performance of battery using OMMT/PVDF - HFP composite polymer electrolyte

由于该复合聚合物电解质开始还未充分润湿电极, 电池前几次循环时充放电效率不高。约经 5 次充放电后, 电池容量达到最高, 为  $140.9 \text{ mAh/g}$ ; 50 次循环后, 电池正极放电容量为  $134.3 \text{ mAh/g}$ , 容量保持率为最高放电容量的 95.3%。与之对比, 实验还测试了未添加 OMMT 的聚合物电池的性能, 结果充放电过程中容量衰减速度明显要快。

为分析 OMMT 影响聚合物电池电化学性能的原因, 实验比较了未添加 OMMT(相转移法制备)和 OMMT 添加量为 5%(挥发溶剂法制备)的 2 种电解质制备的电池循环 3 次和 50 次后的阻抗变化(图 8)。

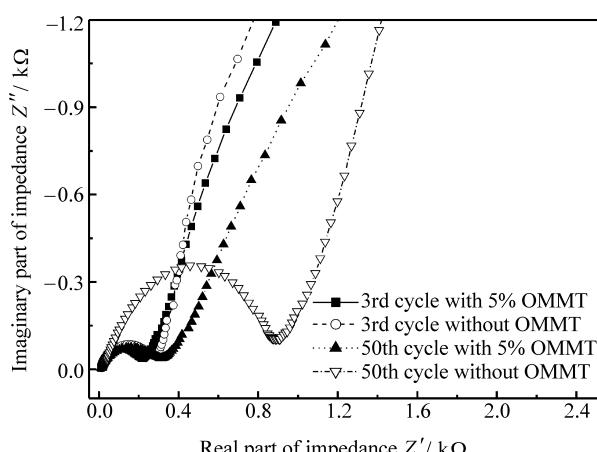


图 8 不同聚合物电解质对电池阻抗的影响

Fig. 8 Effects of different polymer electrolytes on impedance of batteries

由图 8 可知: 使用复合聚合物电解质的电池循环 50 次后, 阻抗变化相对较小; 而未添加 OMMT

的电池经 50 次循环后, 阻抗从开始的近  $330 \Omega$  迅速增加到  $880 \Omega$ , 增速明显加快。这是因为前者所用电解质强度增加, 不易发生形变, 电解质持液能力增强, 而且 OMMT 片层还能一定程度地吸收电解液中的微量水分和杂质, 从而改善了电极界面的稳定性。而电池内阻越大, 电池正极容量就越难完全释放, 内阻增速越快, 电池容量衰减就越快。正是由于添加 OMMT 后聚合物电池界面性质稳定, 内阻增幅小, 制备的聚合物电池容量衰减才得以减缓。

图 9 是使用含 5% 的 OMMT 的复合聚合物电解质的电池在不同倍率下的放电性能。电池 0.5C 放电容量为  $133.4 \text{ mAh/g}$ , 1.0C 放电容量为  $128.3 \text{ mAh/g}$ , 若以此时 0.1C 放电容量为 100% 计算, 电池 0.5C 和 1.0C 放电分别是 0.1C 放电容量的 95.2% 和 91.6%, 说明聚合物电池具有较好的倍率放电性能。

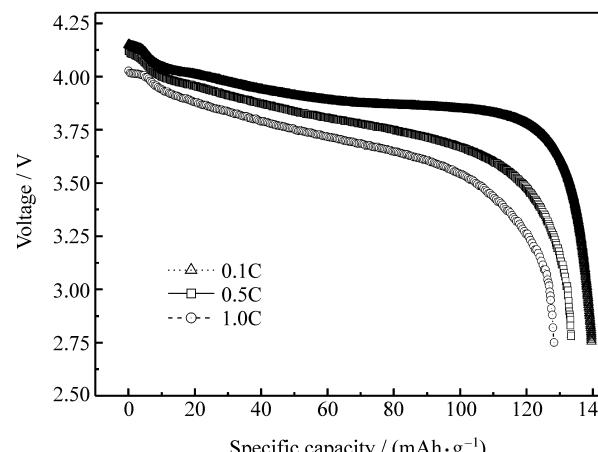


图 9 OMMT/PVDF - HFP 复合聚合物电池的倍率放电性能

Fig. 9 Rate performance of battery using OMMT/PVDF - HFP composite polymer electrolyte

### 3 结 论

(1) 对蒙脱石进行改性, 并用挥发溶剂法制备 OMMT/PVDF - HFP 复合聚合物电解质, 制备工艺得到简化, 获得的聚合物膜孔穴丰富, 强度增加, 电解质室温离子电导率为  $1.51 \text{ mS/cm}$ , 电化学稳定窗口为  $5.5 \text{ V}$ 。

(2) 以复合聚合物电解质制备的电池 50 次循环后容量保持率为 95.3%, 倍率放电能力较好。

(3) 聚合物电解质中加入有机蒙脱石后, 电池循环时阻抗增幅较小, 电极界面性质稳定, 电池的循环性能得以提高。

## 参考文献：

- [1] Choi J W, Kim J K, Cherucally G, et al. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(5): 2075-2082.
- [2] Kang Y, Lee J, Lee J I, et al. Ionic conductivity and electrochemical properties of cross-linked solid polymer electrolyte using star-shaped siloxane acrylate [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(1): 92-96.
- [3] 韩坤明, 鲁道荣. 钠米  $\text{SiO}_2/\text{LiClO}_4/\text{PVDF-HFP}$  复合凝胶聚合物电解质的制备及其电化学性能 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(3): 57-62.
- Han Kunming, Lu Daorong. Electrochemical performances and preparation of nano- $\text{SiO}_2/\text{LiClO}_4/\text{PVDF-HFP}$  composite gel polymer electrolyte [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(3): 57-62.
- [4] Pu W H, He X M, Li W, et al. Preparation of PVDF-HFP microporous membrane for Li-ion batteries by phase inversion [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 272(1/2): 11-14.
- [5] Wang C Y, Mottaqitalab V, Too C O, et al. Polyaniline and polyaniline-carbon nanotube composite fibres as battery materials in ionic liquid electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 1105-1109.
- [6] Cheng C L, Wan C C, Wang Y Y. Preparation of porous, chemical cross-linked, PVDF-based gel polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 134(1): 202-210.
- [7] Wang M K, Qi L, Zhao F, et al. A novel comb-like copolymer based polymer electrolyte for Li batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 139(1): 223-229.
- [8] Wen Z Y, Gu Z H, Itoh T, et al. An investigation of poly(ethylene oxide)/saponite-based composite electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121(2): 427-431.
- [9] Jiang Y X, Chen Z F, Zhuang Q C, et al. A novel composite microporous polymer electrolyte prepared with molecule sieves for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2): 1320-1328.
- [10] Ahmad S, Ahmad S, Agnihotry S A. Nanocomposite electrolytes with fumed silica poly(methylmethacrylate): Thermal, rheological and conductivity studies [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 140(1): 151-156.
- [11] Morita M, Noborio H, Yoshimoto N, et al. Ionic conductance of composite electrolytes based on network polymer with ceramic powder [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(7/8): 715-720.
- [12] 戴潇燕, 潘春跃, 冯 庆, 等. 原位复合法制备  $\text{TiO}_2/(PEO)_8-\text{LiClO}_4$  聚合物电解质 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(5): 75-78.
- Dai Xiaoyan, Pan Chuyue, Feng Qing, et al.  $\text{TiO}_2/(PEO)_8-\text{LiClO}_4$  composite polymer electrolytes prepared by in-situ method [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(5): 75-78.
- [13] Wang M K, Zhao F, Guo Z H, et al. Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/organo-montmorillonite clays nano-composite lithium polymer electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 3595-3602.
- [14] Xi J Y, Qiu X P, Li J, et al. PVDF-PEO blends based microporous polymer electrolyte: Effect of PEO on pore configurations and ionic conductivity [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 501-506.
- [15] Hu Y J, Chen B Z, Yuan Y. Preparation and electro-chemical properties of polymer Li-ion battery reinforced by non-woven fabric [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2007, 14(1): 47-50.