

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.04.006

PPC/LAGP 固态复合电解质制备与性能

张恒源, 刘建叶, 祁丽亚, 刘玮琳, 张师军

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

摘要: 将 NASICON 型无机快离子导体 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 引入以过滤纤维薄膜为支撑的聚碳酸丙烯酯 (PPC) 基固态电解质体系中, 通过溶液浇铸法制备了一系列不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质, 通过力学、热学和电化学方法以及表面形态对其进行了分析和表征。结果表明, 以 LAGP 为锂离子快速传输通道可以显著提高 PPC/LAGP 固态复合电解质的离子电导率。当 LAGP 含量为 20 份时, 所制备的 PPC/LAGP 固态复合电解质的电导率在室温和 80℃ 时分别可达 $2.07 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 和 $2.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 锂离子迁移数提升至 0.719, 同时, 拉伸强度显著增加, 得到的固态复合电解质综合性能优异。使用等效电路模拟阻抗谱图的曲线, 拟合曲线很好地与实验数据重合。

关键词: 固态复合电解质; $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$; 聚碳酸丙烯酯; 离子电导率

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)04-0031-06

Preparation and Properties of PPC/LAGP Solid Composite Electrolytes

Zhang Hengyuan, Liu Jianye, Qi Liya, Liu Weilin, Zhang Shijun

(Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract: Poly(propylene carbonate) (PPC) / $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) solid composite electrolytes based on PPC with a filter fiber membrane as the frame were prepared in presence of NASICON-type inorganic fast ion conductor LAGP by solution cast technique. The obtained SCPE was analyzed and characterized by mechanical, thermal and electrochemical methods and surface morphology. The results indicate that the ionic conductivity of PPC/LAGP solid composite electrolyte can be significantly improved by the lithium ion fast transfer channels in LAGP. When the content of LAGP is 20 phr, the ionic conductivities of the PPC/LAGP solid composite electrolyte are as high as $2.07 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ and $2.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at room temperature and 80℃, respectively, the lithium ion transference number is increased to 0.719. At the same time, the tensile strength is significantly increased, and the obtained solid composite electrolyte has excellent comprehensive properties. The equivalent circuit is used to simulate the curve of the impedance spectrum, and the fitted curve coincides well with the experimental data.

Keywords: solid composite polymer electrolyte; $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$; poly(propylene carbonate); ionic conductivity

相比于使用电解液的传统锂离子电池, 使用固态电解质的固态锂离子电池具有设计性强、理论容量高、能量密度高、安全性能好等优势, 成为了下一代电池的主要发展方向^[1-5]。在多种固态聚合物电解质材料中, 聚氧化乙烯 (PEO) 是一种较早且被研究人员研究最为深入的一种电解质基体材料^[6-9]。但 PEO 易于结晶的特性使得它的室温 Li^+ 电导率不高, 电化学稳定窗口窄, 限制了其作为电解质基质的进一步发展。聚碳酸丙烯酯 (PPC) 是一种由二氧

化碳和环氧丙烷合成的无定形脂肪族聚酯, 其介电常数高, 玻璃化转变温度 (T_g) 低, 且绿色环保, 是固态电解质的理想基体材料^[10-13]。

为进一步提高固态聚合物电解质的 Li^+ 电导率, 人们采用向聚合物中加入惰性无机填料 (如 SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 等)^[14-16] 和活性无机填料 (如快离子导体)^[17-19] 的方式来改善材料的 Li^+ 电导率。相比而言, 无机快离子导体具有电导率高、电化学稳定窗口宽、离子迁移数高等诸多优点, 受到了研究者的重视。

通讯作者: 张师军, 博士, 教授级高工, 主要从事聚烯烃及工程塑料牌号的开发、改性及加工应用 E-mail: zhangsj.bjhy@sinopec.com

收稿日期: 2020-02-19

引用格式: 张恒源, 刘建叶, 祁丽亚, 等. PPC/LAGP 固态复合电解质制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4): 31-36.

Zhang Hengyuan, Liu Jianye, Qi Liya, et al. Preparation and properties of PPC/LAGP solid composite electrolytes[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 31-36.

He Xingfeng 等^[20]研究发现,在多离子共同运动下,需要跃迁的能垒较低,解释了无机快离子导体的作用机理。但由于无机快离子导体自身厚度大($> 500 \mu\text{m}$),电池的质量和界面阻抗随之增加使得单独使用它较为困难^[21]。

在众多无机快离子导体中,钠离子快导体(NASICON)型电解质拥有电导率高($> 10^{-4} \text{ S/cm}$)、电化学稳定窗口宽($> 6 \text{ V}$)两大显著优势,在NASICON型电解质中, $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)的化学稳定性较为突出^[22-24]。之前的研究中,研究者对PPC基聚合物电解质和LAGP无机陶瓷快导体分别进行过研究,Zhang Jianjun 等^[12]根据“刚柔并济”,在刚性的无纺布上负载柔性的PPC,其力学性能较之前的电解质提高了十余倍,室温电导率超过 $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。Huang Xueyan 等^[25]使用PPC和聚丁二烯(BR)合成互穿交联凝胶聚合物电解质,研究结果发现,当PPC和BR的质量比为70:30时,室温离子电导率高于 10^{-3} S/cm 。M. Kotobuki 等^[26]研究了煅烧条件对通过溶胶-凝胶法制备的LAGP固体电解质的 Li^+ 电导率的影响。LAGP的 Li^+ 电导率在 850°C 时达到最大值,最佳保持时间为12 h,在 850°C 下煅烧12 h的LAGP块体,在 30°C 时的最高电导率和总电导率分别为 $9.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 和 $1.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。Zhao Erqing 等^[27]则压制并煅烧了一种双层电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3 / \text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$,该电解质样品显示出 $3.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的高离子电导率,并且电子电导率可忽略不计。尽管研究者对PPC与LAGP分别作为电解质有详细研究,但将二者共同使用尚为一个空白。笔者尝试结合聚合物材料和无机快离子导体的优势,选用化学稳定性较好的LAGP制备PPC/LAGP固态复合电解质。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPC: 数均分子量为50 000, Sigma Aldrich公司;

双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI): 纯度为99.99%, 北京百灵威科技有限公司;

N, N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 西陇科学股份有限公司;

LAGP粉体: 粒径为300~500 nm, 合肥科晶技术有限公司;

过滤纤维薄膜: TS2005S, 日本广濑造纸公司。

1.2 主要仪器与设备

电化学工作站: CHI 660D型, 上海辰华仪器公司;

嵌入式拉力机: PARAM XLW(PC)型, 济南兰光机电技术有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Diamond DSC型, 美国Perkin Elmer公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): S-4800型, 日本日立公司。

1.3 PPC/LAGP 固态复合电解质的制备

将100份PPC与60份LiTFSI溶解于DMF得到均一溶液, 然后分别加入5, 10, 15, 20, 25质量份的纳米LAGP, 超声分散15 min, 磁力搅拌24 h, 得到均匀混合液后, 浇铸于过滤纤维薄膜上, 室温下干燥24 h后再在真空烘箱中 60°C 下干燥48 h, 得到固态复合电解质薄膜, 厚度为 $(70 \pm 5) \mu\text{m}$ 。

1.4 性能测试与表征

DSC测试: 在 N_2 条件下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 -50°C 升温至 100°C , 消除热历史后, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 -50°C , 最后再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 100°C , 记录所得热流曲线, 从曲线上观察出固态复合电解质的玻璃化转变温度(T_g)。

形貌分析: 使用FESEM对固态复合电解质样品的表面和断面进行观测, 测试前对固态复合电解质样品镀金处理, 测试电压为5 kV。

电导率测试: 使用对称不锈钢阻塞电极对固态复合电解质薄膜进行交流阻抗谱(EIS)测试, 测试频率范围为 $10^3 \sim 10^6 \text{ Hz}$, 电导率可按式(1)计算:

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

式中: σ ——离子电导率;

R_b ——从阻抗谱上读出的电阻;

l, S ——分别是电解质膜的厚度与面积。

锂离子迁移数测试: 在手套箱中, 电极均选用锂金属, 室温下测试Li/电解质膜/Li对称非阻塞电池, 施加10 mV直流电压(ΔV), 记录初始电流(I^0)和稳态电流(I^{SS}), 同时, 在极化前和极化后进行EIS测试, 记录极化前的初始界面电阻 R_{ct}^0 和极化后的稳态界面电阻 R_{ct}^{SS} , 锂离子迁移数根据式(2)计算:

$$T_+ = \frac{I^{SS}(\Delta V - I^0 R_{ct}^0)}{I^0(\Delta V - I^{SS} R_{ct}^{SS})} \quad (2)$$

拉伸强度按照GB/T 13022-1991测试, 薄膜样品为长30 mm、宽5 mm的矩形试样, 夹具间距

离 20 mm,拉伸速率为 300 mm/min,记录应力-应变曲线。

阻抗谱图的拟合:用 Zview 软件根据相应的等效电路对阻抗数据进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 离子电导率分析

不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质的常温电导率如图 1 所示。

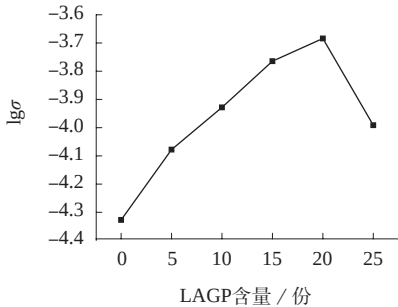
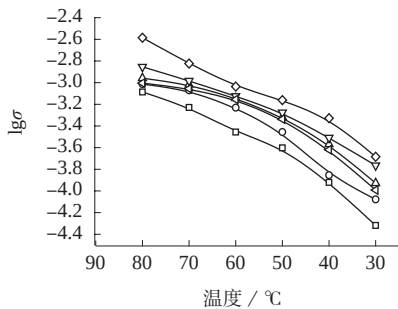


图 1 不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质的常温电导率

由图 1 可以看出,未添加 LAGP 时,PPC 固态复合电解质的电导率为 4.12×10^{-5} S/cm,随着 LAGP 含量的增加,固态复合电解质的电导率得到显著提升,当 LAGP 为 20 份时达到最高值,为 2.07×10^{-4} S/cm,说明少量 LAGP 的添加可大幅提高固态复合电解质的电导率。继续增加 LAGP 的添加量,PPC/LAGP 固态复合电解质电导率开始逐渐下降,说明 LAGP 存在最佳添加量。

不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质的变温电导率如图 2 所示。



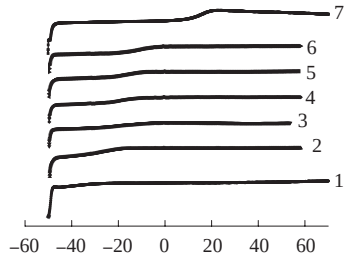
LAGP 含量: □—0 份; ○—5 份; △—10 份; ▽—15 份; ◇—20 份; ◀—25 份
图 2 不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质的变温电导率

由图 2 可以看出,不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质的电导率与温度的曲线线型接近阿伦尼乌斯方程的形式,随着温度升高,PPC 分子链运动能力增强,更有利于 Li^+ 的“络合-解络合”过程,同时 PPC 与 LAGP 粒子之间界面张力有所降低,相应界面阻抗也会降低,因此各电导率曲线均呈现出随着温度升高而增大的趋势。在 80℃

时 PPC/LAGP 固态复合电解质的电导率均超过 10^{-3} S/cm,其中,LAGP 含量为 20 份时,电导率可达 2.6×10^{-3} S/cm。

2.2 T_g 分析

不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质的 DSC 曲线如图 3 所示,相应的 T_g 数据列于表 1。



1—0 份 LAGP; 2—5 份 LAGP; 3—10 份 LAGP; 4—15 份 LAGP; 5—20 份 LAGP; 6—25 份 LAGP; 7—纯 PPC

图 3 不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质的 DSC 曲线

表 1 不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质的 T_g 数据 /℃

项目	LAGP 含量 / 份						纯 PPC
	0	5	10	15	20	25	
T_g	-37.17	-28.99	-19.85	-20.28	-10.67	-17.54	14.69

由图 3 和表 1 可以看出,加入 60 份 LiTFSI 可使 PPC 的 T_g 从 14.69℃显著降低到 -37.17℃,这固然有利于链段的运动提升离子电导率,但同时 T_g 的降低会使制备的电解质材料在室温下黏性较大,影响它的进一步使用。由图 3 和表 1 可知,当 LAGP 添加量从 0 份增加至 20 份时,PPC/LAGP 固态复合聚合物电解质的 T_g 从 -37.17℃升至 -10.67℃,虽然 T_g 升高导致聚合物链段在玻璃态的温度范围增加,牺牲了一部分链段的运动能力,造成了 PPC 聚合物链段通过“络合-解络合”过程所进行的 Li^+ 传输能力有所降低,结合图 1 可以看出,固态电解质的电导率并未随 T_g 的升高而降低,仍继续增加,这是由于在 LAGP 内存在 Li^+ 传输速率更高的通道。同时电解质体系的黏性下降,利于装配电池,提高电池的安全性。

2.3 Li^+ 迁移数分析

电解质中阴离子、阳离子、电子都对电导率有贡献,但只有 Li^+ 对锂离子电池的运行有贡献,高 Li^+ 迁移数意味着电导率很大程度上归因于 Li^+ 迁移率,在电极反应中,阴离子与 Li^+ 迁移方向相反,会导致电池极化,最终导致电池内阻增加,电池失效,研究者希望固态电解质的 Li^+ 迁移数尽可能接近 1^[28]。对不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质进行 Li^+ 迁移数的测试,结果列于表 2。

表2 不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合

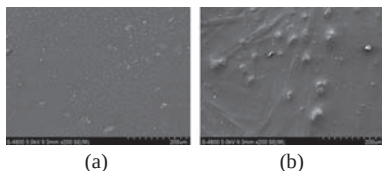
电解质极化前后的电化学参数

LAGP 含量 / 份	R_{ct}^0 / Ω	R_{ct}^{SS} / Ω	I^0 / A	I^{SS} / A	T_e
0	7030	9218	2.31×10^{-7}	1.45×10^{-7}	0.607
20	5973	6854	2.20×10^{-7}	1.62×10^{-7}	0.719

由表2可以看出,加入 LAGP 后,PPC/LAGP 固态复合电解质的 Li^+ 迁移数明显提高,LAGP 可以提高体系中的 Li^+ 浓度,并且能够在其快离子导体颗粒表面为 Li^+ 提供更容易进行迁移的空穴和空位,使得 PPC 基固态电解质的 Li^+ 传输能力有所提升。这说明电导率的增加主要是由 Li^+ 贡献的,对后续的电池组装提供了重要的数据支持。

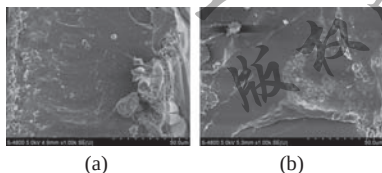
2.4 固态复合电解质形貌分析

不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 复合电解质薄膜表面和断面的 SEM 照片分别如图4和图5所示。



LAGP 含量: a—20 份; b—25 份

图4 不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质薄膜表面的 SEM 照片



LAGP 含量: a—20 份; b—25 份

图5 不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质薄膜断面的 SEM 照片

由图4和图5可看出,当 LAGP 含量为20份时,PPC/LAGP 复合电解质薄膜表面光滑平整,无机快离子导体颗粒并无凸起外露,同时断面照片显示无机快离子导体颗粒在聚合物中形成均匀分散,有利于复合电解质薄膜电性能的稳定。而当 LAGP 含量进一步增大到25份时,薄膜表面存在无机快离子导体颗粒的凸起,这将会造成固态电解质薄膜与电极表面的不良接触,产生极大的界面阻抗,降低固态锂离子电池的电性能;相应的断面图片中可以看到,无机快离子导体颗粒存在团聚现象,因此降低了 LAGP 粒子的工作效率,同时无机快离子导体颗粒的团聚也会进一步增大固态电解质内部的固体界面阻抗,影响了 Li^+ 的传输,最终会导致固态复合电解质的电导率有所下降。

2.5 力学性能分析

不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 复合电解质薄膜的拉伸强度如图6所示。

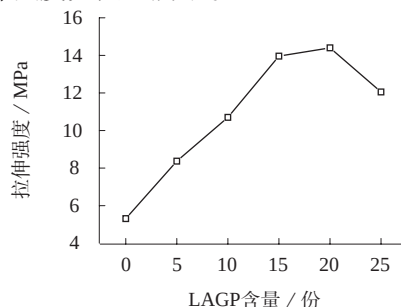


图6 不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质薄膜的拉伸强度

若要保证固态电池能正常工作,需要保证电解质的力学性能,PPC 为无定形聚合物,力学性能较差,尽管使用过滤纤维薄膜作为支撑,但其力学性能仍不理想,由图6可知,添加 LAGP 后,PPC/LAGP 固态复合电解质薄膜的拉伸性能显著提升,当 LAGP 添加量为20份时,拉伸强度达到14.4 MPa,较不含 LAGP 样品的5.3 MPa提高172%,力学性能大幅提高有利于固态电解质薄膜的实际使用和电池装配;当 LAGP 含量继续增加时,由于无机快离子导体颗粒的团聚,力学性能有所下降。

2.6 阻抗谱图及其拟合

分析阻抗谱图时,等效电路是应用较为广泛的一种方法。PPC/LAGP 固态复合电解质的等效电路如图7所示,包括电阻 R_1 ,与其并联的作为界面双电层的常相位元件 CPE_1 ,以及和 R_1/CPE_1 组件串联的 Warburg 阻抗 W_1 三部分,这里 R_1/CPE_1 组件对应高频的半圆弧部分,Warburg 阻抗 W_1 则对应低频的 45° 直线,是由半无限扩散引起的。



图7 PPCLAGP 固态复合电解质等效电路模型

三种不同 LAGP 含量的 PPC/LAGP 固态复合电解质的阻抗谱图拟合曲线如图8所示(Z' 和 Z'' 分别为阻抗的实部和虚部)。由图8可以看出,拟合曲线与实验数据重合,表明等效电路较好地符合物理实际。与不添加无机快离子导体颗粒相比,添加 LAGP 的固态复合电解质电阻显著下降。相比于未添加 LAGP 时的 PPC 固态复合电解质,电阻的降低说明了无机快离子导体颗粒 LAGP 自身较低的阻抗可提供快速的锂离子传输通道。

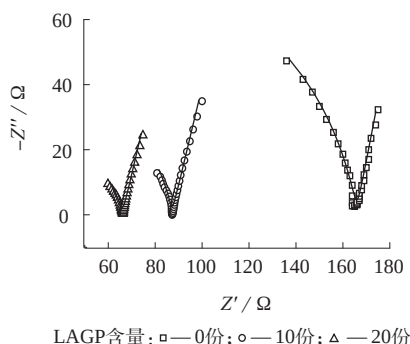


图8 PPC/LAGP 固态复合电解质薄膜交流阻抗谱拟合曲线

3 结论

将一种稳定性高的无机快离子导体纳米颗粒 LAGP 引入 PPC 基固态物电解质中,制备得到一种新型的 PPC/LAGP 固态复合聚合物电解质,得到的基本结论如下:

(1) 加入 20 份 LAGP 的 PPC/LAGP 固态复合电解质的电导率增加最为显著,室温电导率由 $4.12 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 提高至 $2.07 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

(2) LAGP 作为快导体自身具有较高的 Li^+ 传导能力,同时也利于形成 Li^+ 通道。加入 20 份 LAGP 的 PPC/LAGP 固态复合电解质,在电导率提升的基础上, Li^+ 迁移数维持在 0.719 的较高水平。

(3) 通过 SEM 可观察到,20 份的 LAGP 在 PPC 基质中的分散性较好,同时加入 20 份 LAGP 电解质体系的拉伸性能最好,为 14.4 MPa。

(4) 依据电化学的原理画出等效电路图,并据此拟合测得实验数据,发现拟合曲线能很好地与实验数据重合。

参考文献

- [1] Yue Liping, Ma Jun, Zhang Jianjun, et al. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2016, 5:139–164.
- [2] Manthiram A, Yu Xingwen, Wang Shaoqi. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, doi:10.1038/natrevmats.2016.103.
- [3] Li Juchuan, Ma Cheng, Chi Miaofang, et al. Solid electrolyte: The key for high-voltage lithium batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2015; 5(4):doi:10.1002/aenm.201401408.
- [4] Li M, Lu Jun, Chen Zhongwei, et al. 30 Years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, doi:10.1002/adma.201800561.
- [5] Chen Renjie, Qu Wenjie, Guo Xing, et al. The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons[J]. *Materials Horizons*, 2016, doi:10.1039/C6MH00218H.
- [6] Chandra A. Preparation and characterization of hot-pressed solid

- polymer electrolytes: (1-x)PEO:xNaBr[J]. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2016, 54:583–588.
- [7] Jinisha B, Km A, Manoj M, et al. Development of a novel type of solid polymer electrolyte for solid state lithium battery applications based on lithium enriched poly(ethylene oxide)(PEO) / poly (vinyl pyrrolidone)(PVP) blend polymer[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 235:210–222.
- [8] Daigle J C, Vigh A, Hovington P, et al. Lithium battery with solid polymer electrolyte based on comb-like copolymers[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279:372–383.
- [9] Choudhury S, Mangal R, Agrawal A, et al. A highly reversible room-temperature lithium metal battery based on crosslinked hairy nanoparticles[J]. *Nature Communications*, 2015, doi:10.1038/ncomms10101.
- [10] Sheng Xingfeng, Wu Wei, Qin Yusheng, et al. Efficient synthesis and stabilization of poly(propylene carbonate) from delicately designed bifunctional aluminum porphyrin complex[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(26):4719–4724.
- [11] Demirel Y. Sustainability and economic analysis of propylene carbonate and polypropylene carbonate production processes using CO_2 and propylene oxide[J]. *Chemical Engineering & Process Technology*, 2015, doi:10.4172/2157-7048.1000236.
- [12] Zhang Jianjun, Zhao Jianghui, Yue Liping, et al. Safety-reinforced poly(propylene carbonate)-based all-solid-state polymer electrolyte for ambient-temperature solid polymer lithium batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(24):doi:10.1002/aenm.201501082.
- [13] Huang Huijia, Ding Fei, Zhong Hai, et al. Nano- SiO_2 embedded poly (propylene carbonate)-based composite gel polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6:9539–9549.
- [14] Lin Dingchang, Liu Wei, Liu Yayuan, et al. High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte via in situ synthesis of monodispersed SiO_2 nanospheres in poly(ethylene oxide)[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(1):459–465.
- [15] Polu A R, Rhee H W. Effect of TiO_2 nanoparticles on structural, thermal, mechanical and ionic conductivity studies of PEO₁₂-LiT-DI solid polymer electrolyte[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 37:347–353.
- [16] Ali T M, Padmanathan N, Selladurai S. Effect of nanofiller CeO_2 on structural, conductivity, and dielectric behaviors of plasticized blend nanocomposite polymer electrolyte[J]. *Ionics*, 2015, 21:829–840.
- [17] Zhang Jingxian, Zhao Ning, Zhang Miao, et al. Flexible and ion-conducting membrane electrolytes for solid-state lithium batteries: dispersion of garnet nanoparticles in insulating polyethylene oxide[J]. *Nano Energy*, 2016, 28:447–454.
- [18] Chen Long, Li Yutao, Li Shuaipeng et al. PEO / garnet compos-

- ite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic” [J]. *Nano Energy*, 2017, 46:176–184.
- [19] Zha Wenping, Chen Fei, Yang Dunjie et al. High-performance $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ / poly(ethylene oxide) / succinonitrile composite electrolyte for solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 397 :87–94.
- [20] He Xingfeng, Zhu Yizhou, Mo Yifei. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors[J]. *Nature Communications*, 2017, doi: 10.1038/ncomms15893.
- [21] Xu Xiaoxiong, Wen Zhaoyin, Wu Xiangwei, et al. Lithium Ion-Conducting Glass-Ceramics of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3\text{-xLi}_2\text{O}$ ($x=0.0\text{--}0.20$) with Good electrical and electrochemical properties[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(9):2 802–2 806.
- [22] 余涛, 韩喻, 王琤, 等. $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 基固体复合电解质的制备及锂离子导电行为 [J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(2):306–315.
- Yu Tao, Han Yu, Wang Hui, et al. Preparation and lithium ion transport behavior for $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ based solid composite electrolyte[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(2):306–315.
-
- (上接第 24 页)
- Liu Hongwei, Li Yun, Sun Huaping, et al. Application of melamine cyanuric acid flame retardant in polyester[J]. *Synthetic Technology and Application*, 2019, 34(2):45–49.
- [18] 赵玥, 罗岗, 张志永, 等. 次磷酸铝 / 三聚氰胺氰尿酸盐阻燃热塑性聚氨酯的性能研究 [J]. *塑料科技*, 2015, 43(3):84–87.
- Zhao Yue, Luo Gang, Zhang Zhiyong, et al. Study on properties of flame retardant TPU with AHP / MCA composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2015, 43(3):84–87.
-
- (上接第 30 页)
- neering scaffolds fabricated by microcellular injection molding[J]. *Materials Science & Engineering. C*, 2013, 33(8):4 767–4 776.
- [11] Rheem M J, Jung H, Ha J, et al. Suspension polymerization of thermally expandable microspheres using low-temperature initiators[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2017, 295(1):171–180.
- [12] Gao Yuanyuan, Zhang Na, Zhu Lianlian, et al., Preparation and properties of thermoplastic expandable microspheres with P(AN–MMA) Shell[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, 90(10):1 634–1 639.
- [13] Jonsson M, Nordin O, Kron A L, et al. Thermally expandable microspheres with excellent expansion characteristics at high temperature[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(1):384–392.
- [14] Lu Yuchen, Broughton J, Winfield P. Surface modification of thermally expandable microspheres for enhanced performance of disbondable adhesive[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2016, 66:33–40.
- [15] 王岗, 陈静波. 聚合物发泡成型研究进展 [J]. *精密成形工程*, 2016(1):21–26.
- Wang Gang, Chen Jingbo. Progress in polymer foaming mold[J]. *Journal of Netshap Foaming Engineering*, 2016(1):21–26.
- [16] 康万利, 杨红斌, 徐浩, 等. 粘弹微球的合成及分散体系的流变性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(3):1–5.
- Kang Wanli, Yang Hongbin, Xu Hao, et al. Synthesis of viscoelastic microspheres and rheological property of its disperse system[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2015, 31(3):1–5.
- [17] 唐启恒, 艾青松, 李晓东, 等. 基于热失重法的热塑性聚氨酯热氧老化特性分析及其降解动力学模型 [J]. *聚氨酯工业*, 2013(6):13–17.
- Tang Qiheng, Ai Qingsong, Li Xiaodong, et al. Characteristic analysis and evaluation model of thermal-oxidative aging of thermoplastic polyurethane based on thermogravimetry[J]. *Polyurethane Industry*, 2013(6):13–17.
- [23] Guo Qingpeng, Han Yu, Wang Hui, et al. New class of LAGP-based solid polymer composite electrolyte for efficient and safe solid-state lithium batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9, 48:41 837–41 844.
- [24] Li Yang, Ding Fei, Xu Zhibin, et al. Ambient temperature solid-state Li-battery based on high-salt-concentrated solid polymeric electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 397:95–101.
- [25] Huang Xueyan, Huang Jiayi, Wu Jianfeng, et al. Fabrication and properties of polybutadiene rubber interpenetrating cross-linking poly (propylene carbonate) network as gel polymer electrolytes for lithium-ion Battery [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(65):52 978–52 984.
- [26] Kotobuki M, Koishi M. Sol-gel synthesis of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, solid electrolyte[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(7): 8 562–8 567.
- [27] Zhao Erqing, Ma Furui, Guo Yudi, et al. Stable LATP / LAGP double-layer solid electrolyte prepared via a simple dry-pressing method for solid state lithium ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2016, 6:92 579–92 585.
- [28] Doyle M, Fuller T F, Newman J. The importance of the lithium ion transference number in lithium / polymer cells[J]. *Electrochim Acta*, 1994, 39:2 073–2 081.
-
- [19] Braun U, Bahr H, Sturm H, et al. Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly (1,4-butylene terephthalate):the influence of metal cation[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(6):680–692.
- [20] Vannier A, Duquesne S, Bourbigot S, et al. Investigation of the thermal degradation of PET, zinc phosphite, OMPOSS and their blends-identification of the formed species[J]. *Thermochim Acta*, 2009, 495 (1):155–166.
-