

# POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 浸渍涂覆商业 PP 隔膜的结构与性能

Structure and properties of POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub>  
impregnated commercial polypropylene separator

马敬玉, 杨凯淇, 张 敏, 杨 晗, 马晓燕  
(西北工业大学 理学院, 西安 710129)

MA Jing-yu, YANG Kai-qi, ZHANG Min, YANG Han, MA Xiao-yan  
(School of Science, Northwestern Polytechnical University,  
Xi'an 710129, China)

**摘要:** 为了提高锂离子电池的安全性能,降低其界面阻抗,选用既具有优异耐热性能又与聚合物有良好相容性的 POSS 杂化聚甲基丙烯酸甲酯(POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub>)作为改性剂,通过在商业聚丙烯(PP)隔膜上浸渍 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 制备改性商用 PP 隔膜,分析隔膜的力学性能、热收缩性能、界面性能、离子电导率及电化学性能。结果表明:当 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 质量分数为 40% 时,复合膜的孔丰富均一,润湿性最佳,拉伸强度是未改性前的 5.34 倍,且在 160℃/1h 下具有较高的热稳定性。此复合膜电导率为  $1.35 \times 10^{-3}$  S/cm,与电极的界面阻抗由原来的 743Ω 降为 152Ω;Li/改性隔膜/LiFePO<sub>4</sub> 扣式电池的充放电循环稳定性较好,低倍率下的电池容量与商业 PP 隔膜相当。

**关键词:** 锂离子电池;浸渍;POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub>;热稳定性;隔膜

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000734

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)09-0116-07

**Abstract:** In order to improve the safety and reduce interface impedance of lithium-ion batteries, the star-shaped polyhedral POSS-poly (methyl methacrylate) (POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub>), which has both excellent heat resistance and good compatibility with the polymer material, was selected as a modifier to modify the separator of commercial polypropylene (PP) by the method of impregnation. The micromorphology of the composite separator was studied by scanning electron microscope (SEM). The mechanical property of the separator was measured by a tensile tester. The thermal stability of the separator was studied at a high temperature. The wettability of the separator was tested by a contact angle tester. The AC impedance was used to obtain the bulk impedance of the composite separator and then its ionic conductivity was studied. The electrochemical stability of the separator was measured by linear sweep voltammetry (LSV). The results show that when the mass fraction of POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> is 40%, the pore distribution of the composite membrane is homogeneous, and the wettability is the best. The tensile strength is 5.34 times that of the original film, and the thermostability is ideal at 160℃/1h. The conductivity of the composite membrane is  $1.35 \times 10^{-3}$  S/cm. The interface resistance between the composite separator and the electrode is reduced from 743Ω to 152Ω, and which is 79.5% higher than that of the original film; for Li/Separator/LiFePO<sub>4</sub> cell, the charge-discharge cycling stability is better and the battery capacity at low magnification is comparable to commercial PP separator.

**Key words:** Li-ion battery; impregnation; POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub>; thermal stability; separator

随着化石燃料的日益匮乏以及环境污染的日益严重,人们开始寻求新型的能源材料。锂离子电池具有高能量密度<sup>[1]</sup>、长使用寿命<sup>[2]</sup>以及对环境友好等特点,广泛应用于手机、笔记本电脑、数码相机和电动汽车

等<sup>[3-4]</sup>。目前商用锂电池中主要使用的是聚烯烃膜,但是这种膜的耐热性较差、与电解液的浸润性差、与电极界面相容性差,在使用过程中发生热失控时,很容易发生燃烧,甚至导致电池爆炸<sup>[5]</sup>。目前,有人使用 SiO<sub>2</sub>,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 等<sup>[6-7]</sup>无机纳米粒子对其进行改性以提高热稳定性。但是,这种无机纳米粒子在涂覆时很容易发生团聚,且涂覆隔膜存在与电解液、电极等相容性差的问题,影响电池的性能。倍半硅氧烷(POSS)是一种有机-无机杂化材料<sup>[8]</sup>,无机硅氧笼型核能够有效提高材料的耐热性能和力学性能,有机部分可以提高其与隔膜、电解液等的相容性。前人研究发现<sup>[9]</sup>,POSS-PMMA<sub>8</sub> 改性凝胶聚合物电解质对电解质的力学性能、耐热性能以及电性能均有所提高,所以是一种良好的电解质改性材料。

基于此,本工作选用耐热性好,粘接性优异的聚偏氟乙烯(PVDF)为粘接剂,以本实验室合成的 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 为改性剂,通过溶液浸渍的方法得到改性聚烯烃膜,研究 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量对改性膜的物理和电化学性能的影响,希望 POSS 改性的隔膜材料在解决电池安全性、隔膜与电极界面性能方面有一定的效果,为安全性锂离子电池的研制提供思路。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 主要试剂

聚偏氟乙烯(PVDF)(Kynar 761)阿科玛化工有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),广东光华科技股份有限公司;丙酮,天津富宇精细化工有限公司;六氟磷锂(LiPF<sub>6</sub>),湖北九邦新能源科技有限公司;PP 膜(Cegard 2400),西安瑟福能源有限公司;POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 实验室自制<sup>[10-11]</sup>。所有材料使用前于 60℃ 真空干燥 24h。

### 1.2 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜的制备

将一定质量的 PVDF 粉末溶于 DMF/丙酮(1:9,质量比)的混合溶剂中,于 40℃ 下搅拌 6h 得到浓度为 5%(质量分数,下同)的溶液;后将不同含量(10%,20%,30%,40%,50%)的 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 加入混合溶液中,继续搅拌 12h 使得 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 分散,最终得到不同 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量的浸渍溶液。

在玻璃槽中倒入配制好的浸渍溶液,将裁剪好的 PP 隔膜放置于玻璃槽中,使隔膜充分浸渍在溶液中,室温浸渍 40min 后将隔膜取出。先于室温下干燥 4h 除去溶剂,后放入 60℃ 真空烘箱中干燥 24h 进一步除去多余的溶剂。

### 1.3 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜物理性能的测试表征

用 VEGA 3 LMH 型扫描电子显微镜观察膜的微观形貌,加速电压为 20kV。

将隔膜制备成直径 19mm 的圆形小片,1μL 的电解液(1mol/L LiPF<sub>6</sub> + DC/EC/DEC(1:1:1,体积比))滴在隔膜试样表面,采用相机记录膜的润湿性。

使用 JC2000C 接触角测试仪(POWEREACH)测量膜的接触角。

将隔膜制备成直径 19mm 的圆形小片,烘干并称得干重  $W_0$ ,于电解液中浸泡 1h,小心取出并用滤纸吸去膜表面多余的电解液,称得湿膜质量记为  $W_1$ 。吸液率 EU(electrolyte uptake)计算如下:

$$EU = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中:EU 为吸液率,%; $W_1$  为浸泡后湿膜的质量,g; $W_0$  为干膜质量,g。

采用 INSTRON-3342 万能拉伸试验机测试膜的力学性能,隔膜尺寸为 10mm×50mm,拉伸速率为 10mm/min。隔膜被拉断时的应力和应变分别称之为膜的拉伸强度和断裂伸长率。拉伸强度  $\delta_t$  和断裂伸长率  $\epsilon_t$  的计算公式分别为:

$$\delta_t = P / (bd) \quad (2)$$

$$\epsilon_t = (L - L_0) / L_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中: $\delta_t$  为拉伸强度,MPa; $P$  为载荷,N; $b$  为样品宽度,mm; $d$  为样品厚度,mm; $L$  为样品断裂时的长度,mm; $L_0$  为样品的初始长度,mm。

热稳定性采用隔膜在 160℃ 下热处理 1h 后的尺寸变化来衡量,用相机记录隔膜的热收缩情况。

### 1.4 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜电化学性能的测试表征

为了研究隔膜与锂电电极之间的界面相容性,组装 Li/隔膜/Li 电池,采用交流阻抗法(AC impedance)测试电池的交流阻抗谱,设置振幅为 5mV,频率范围为 0.1Hz~1MHz。

通过交流阻抗法测试隔膜的本体阻抗,进而计算离子电导率。组装 SS/隔膜/SS 电池(SS 指不锈钢片),采用上海辰华 CHI660e 型电化学工作站测试室温下隔膜的本体阻抗  $R$ ,设置频率范围为 0.1Hz~1MHz,振幅为 5mV,隔膜离子电导率  $\sigma$ (S/cm)的计算公式为:

$$\sigma = L / (RS) \quad (4)$$

式中: $L$  为隔膜的厚度,cm; $R$  为隔膜的本体阻抗, $\Omega$ ; $S$  为膜与电极的接触面积,cm<sup>2</sup>。

采用线性扫描伏安法测量隔膜的电化学稳定性,组装 Li/隔膜/SS 电池,设置电压范围为 1~7V,扫描速率为 10mV/s。

### 1.5 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜电池性能的测试

组装 Li/LiFePO<sub>4</sub> 电池,测试循环性能和倍率性能,设置电压范围为 2.5~4.2V,以 LiFePO<sub>4</sub> 的理论

比容量 170mAh/g 计算电流密度。在 0.1C 电流密度下循环 50 次测试电池的循环性能,电流密度从 0.1C 逐渐升至 5C 测试电池的倍率性能。

2 结果与讨论

2.1 复合隔膜形貌及物理性能

锂离子电池 PP 隔膜本身丰富的多孔结构是锂离子传输的重要保证,PP 表面涂覆改性对其表面孔形貌的影响至关重要。图 1 是 PP 隔膜和不同含量 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜的形貌图。对比图 1(a)和图 1(b)~(f)可以看出,PP 隔膜的表面形成了 POSS-

(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub>/PVDF 多孔疏松的涂覆层。制备的复合涂层含有互相连通的微米级的孔结构,加之涂覆层中 POSS 笼形纳米孔结构,该复合涂层具有微纳多级孔结构,这些孔是隔膜吸收电解液和传递锂离子的保障<sup>[12]</sup>。复合隔膜的表面形貌随 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量的不同而存在差异。当 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量为 10%时,涂覆层比较薄,立体孔状结构不够明显,孔洞结构均匀性差、分布杂乱无章;当 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量为 20%,30%,40%时,孔洞结构较为立体,孔径均一、分布均匀;尤其是 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量为 40%时,孔数量最为丰富,孔洞结构最为立体均一。当 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量达到 50%时,孔洞结构略有减少。

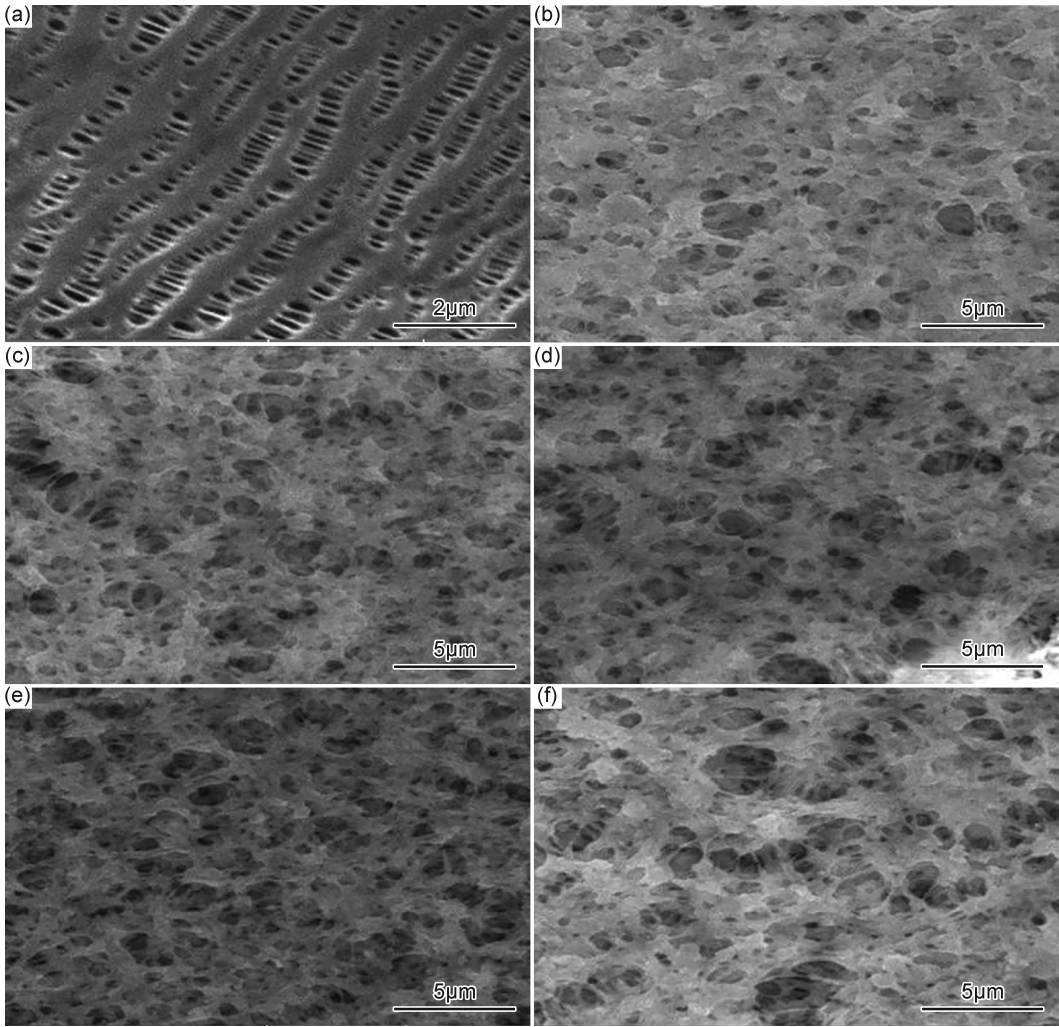


图 1 PP 隔膜和不同 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量的复合隔膜的 SEM 照片

(a)PP 隔膜;(b)10%;(c)20%;(d)30%;(e)40%;(f)50%

Fig. 1 SEM photographs of PP separator and modified separators with different contents of POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub>

(a)PP separator;(b)10%;(c)20%;(d)30%;(e)40%;(f)50%

图 2 展示了不同含量 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜的润湿性。由图 2 可以看出,PP 隔膜对电解液的亲和性较差,电解液表面张力的存在使得电解液在 PP

表面呈液珠状;而复合隔膜与电解液具有较高的亲和性,使电解液在其表面良好铺展,这是因为涂覆层与电解液形成凝胶,大大提高了复合膜与电解液的亲和性。

由此可以看出,采用 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 涂覆商业聚烯烃隔膜极大地改善了隔膜的表面性能,提高了隔膜的电解液润湿性。当把电解液滴在隔膜表面时,电解

液在 40%POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 涂覆的复合隔膜上的铺展面积最大,因此 40%POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜相比其他复合隔膜具有更好的润湿性。

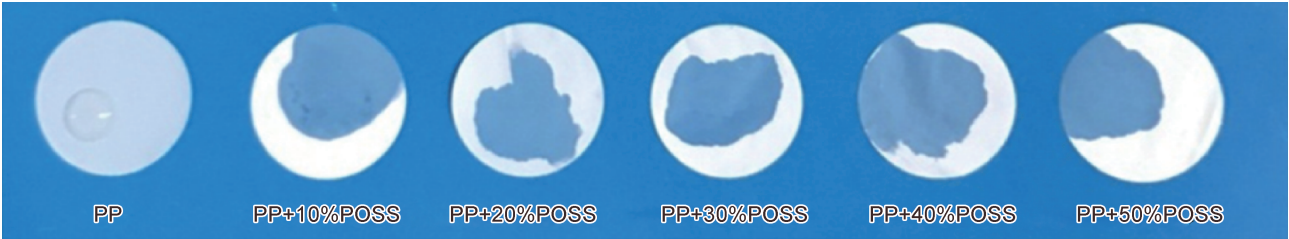


图 2 PP 隔膜和 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜的电解液润湿性  
Fig. 2 Electrolyte wettability of PP and modified separators with different contents of POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub>

不同复合隔膜对电解液的浸润能力不同,其表面接触角如图 3 所示。PP 隔膜的表面接触角为 60.48°,而复合隔膜在电解液滴落的瞬间被润湿,这表明了复合隔膜与 PP 隔膜相比,具有更好的电解液浸润性。

接触角的降低得益于 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 的涂覆层在隔膜表面形成了疏松多孔的结构,同时降低了隔膜的表面能,使得电解液可以铺展在隔膜表面并充分润湿隔膜,极大地提高了隔膜的润湿性和保液性。

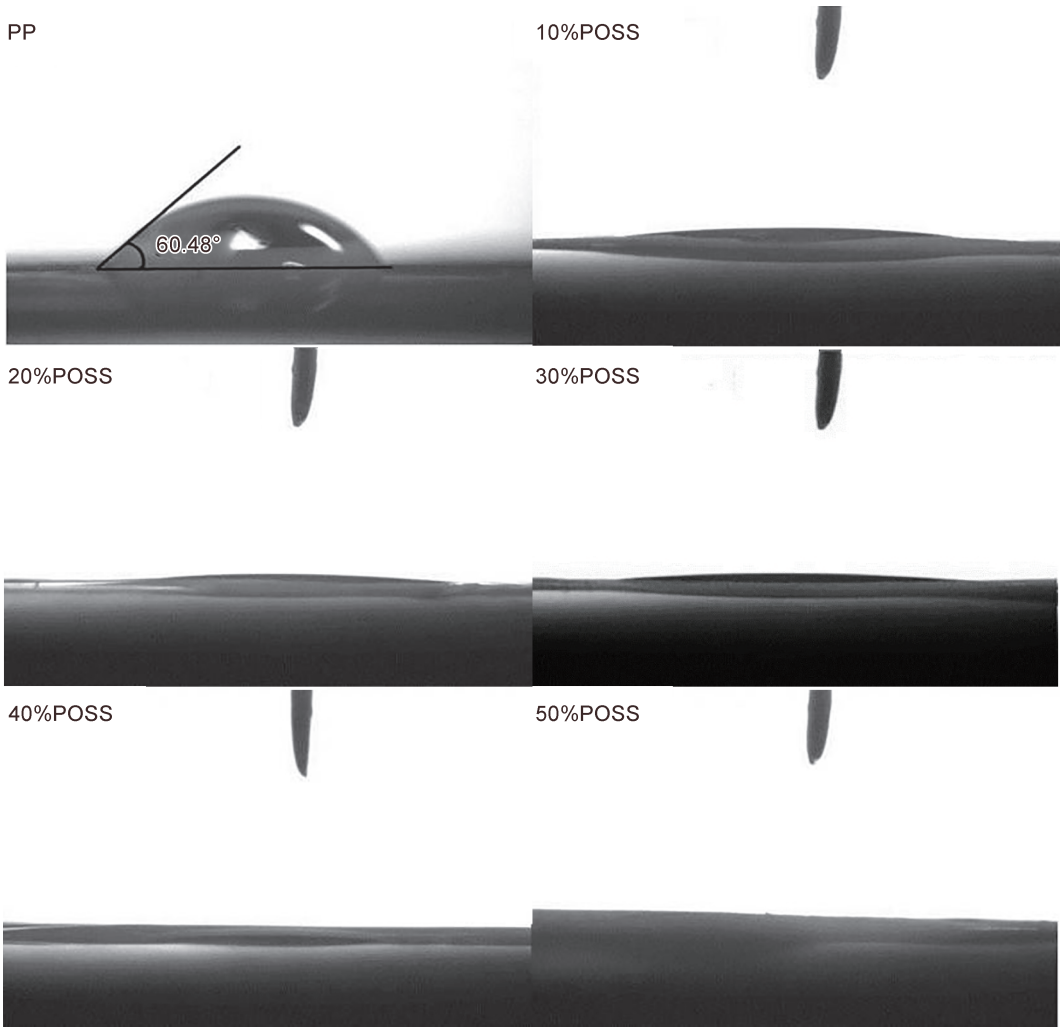


图 3 PP 隔膜和 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜对电解液接触角  
Fig. 3 Contact angle of PP and modified separators with different contents of POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub>

丰富的多孔结构可以在一定程度上提高隔膜吸收电解液的能力,采用 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 涂覆旨在利用其形成多孔疏松的涂层结构以增加隔膜的孔隙率,进而提高隔膜的吸液率<sup>[13]</sup>。图 4 (a)是不同隔膜的吸液率,复合隔膜的吸液率均高于 PP 隔膜(45%)。对于 PP 隔膜来说,吸液率与其孔隙率成正比。但是对于复合隔膜而言,电解液不仅保留在基底膜内,还留存在涂覆层的互相连通的多孔网状结构内。吸液率随 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量的增加而增加,当 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量为 40%时,复合隔膜的吸液率达到最高(334%);随后复合隔膜的吸液率有所下降。这是

由于随 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量的继续增加,POSS 粒子产生了轻微的团聚现象,导致一部分孔结构被破坏,从而降低了隔膜的吸液率。

具有较高的机械强度的隔膜是其组装电池的保障。图 4(b)是不同隔膜的力学性能,可以看出复合隔膜的拉伸强度均高于 PP 隔膜(15.04MPa),尤其是 40%POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 涂覆的复合隔膜(80.33MPa)较改性前提高了 4.34 倍,且具有最高的断裂伸长率(66.79%)。这是因为具有刚性结构的 POSS,其有机臂与 PVDF 分子链很好地相容缠结,有利于提高机械强度。

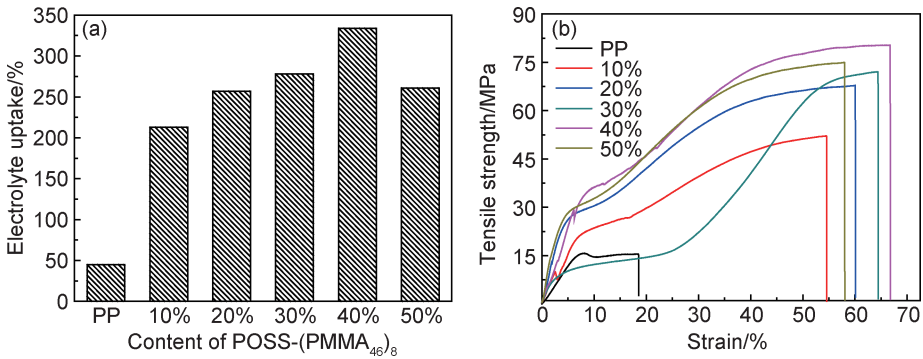


图 4 不同隔膜的吸液率(a)和力学性能(b)

Fig. 4 Electrolyte uptake(a) and the mechanical properties(b) of different separators

PP 隔膜的熔点大约在 160℃左右,高温下的尺寸稳定性较差。当采用 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 涂覆时,POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 分子具有很强的耐热性,在较高温下涂覆层可以阻止内部 PP 隔膜在特定方向上的热

收缩。图 5 是不同隔膜在 160℃下热处理 1h 后的尺寸稳定性。可以看到复合隔膜的耐热性均优于商业 PP 隔膜,说明涂覆层的引入有效地提高了隔膜的热稳定性。

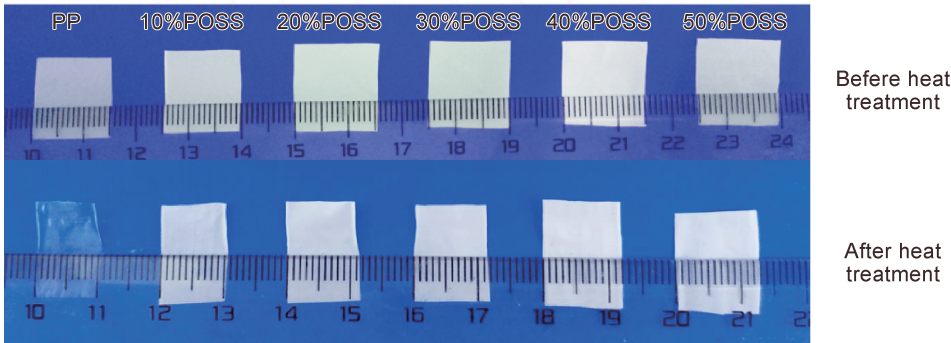


图 5 不同隔膜的热稳定性

Fig. 5 Thermal stability of different separators

2.2 复合隔膜的电化学性能

图 6(a)是不同隔膜的电化学阻抗谱图(EIS),图中较大的半圆代表隔膜与电极间的界面阻抗。隔膜与电极之间的界面阻抗越低,离子越容易在界面进行传输和扩散,隔膜的电化学性能越好,故一般情况下界面

阻抗越低越好<sup>[14]</sup>。由界面阻抗图可以得到,PP 隔膜的界面阻抗为 743Ω,含有 10%,20%,30%,40%,50% POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 的复合隔膜的界面阻抗分别为 519,410,235,152,303Ω,表现出优于 PP 隔膜的界面性能。复合隔膜疏松多孔的涂层可以吸收和保留更



多的电解液,完全浸润于电解液的隔膜与电极间的相容性更好,从而降低了锂离子在隔膜和电极之间的扩散阻力。

图 6(b)是不同隔膜的离子电导率,复合隔膜的离子电导率均高于 PP 隔膜,40% POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 涂覆的复合隔膜的离子电导率为  $1.35 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,这表明了复合隔膜可以提供更多的离子传输通道。这是由于多孔疏松的涂覆层可以吸收和保留更多的电解液<sup>[15]</sup>,有利于锂离子扩散。POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量

低于 40%时,涂层孔结构较差,对离子的传导不利,在 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量为 40%时达到最佳,当 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 的含量再增加时,由于涂层中纳米粒子的量过多,开始发生团聚现象,导致涂层孔结构破坏,离子电导率下降。

图 6(c)显示了不同隔膜的电化学稳定性。PP 隔膜的电化学窗口约为 4.2V,复合隔膜在 4.8V 以下并没有观察到明显的阳极电流。含 30%,40%,50% POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 的复合隔膜将分解电压提高至 5.2V 以上。

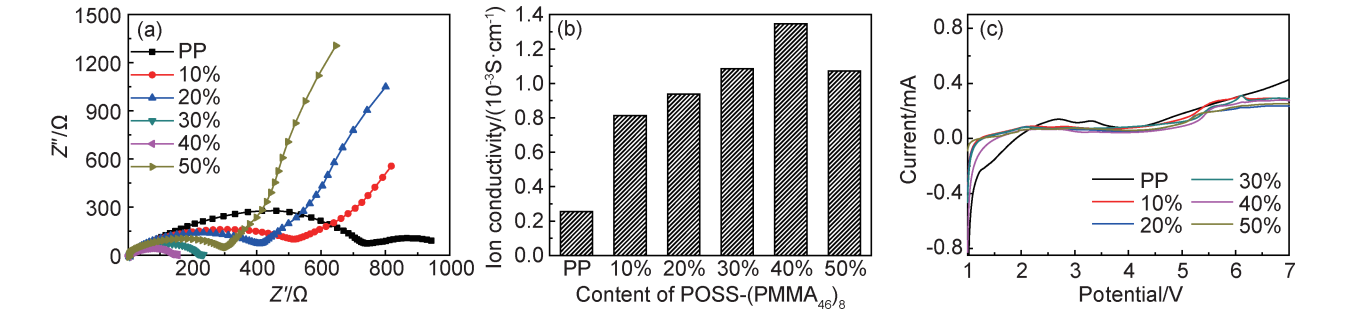


图 6 不同隔膜的界面阻抗(a),离子电导率(b)及电化学稳定性(c)

Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy (a), ionic conductivity(b) and electrochemical stability(c) of PP and modified separators

2.3 电池的循环性能和倍率性能

图 7(a)是不同隔膜所组装的电池在恒电流条件下(0.1C)的放电曲线。PP 隔膜所组装电池的放电容量为 154.6mAh/g,且随着循环进行放电容量逐渐下降,这与电极表面活性物质的物理变化和隔膜与电极之间的界面变化导致电池内部阻抗的增加有关。复合隔膜组装的电池在循环过程中表现出高于 PP 隔膜组装电池的放电容量。

图 7(b)是不同隔膜组装电池的首次放电曲线,PP 隔膜组装电池的首次放电容量为 154.6mAh/g,复合隔膜组装电池的首次放电容量基本上均高于 PP 隔膜,尤其是 40% POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 涂覆的复合隔膜所组装的电池,达到了 163.4mAh/g,这是因为纳米 POSS 高的比表面积和 PVDF 良好的粘接作用,有助于涂层结构的保持和电解液的吸收,进而有利于锂离子的传输,导致电池容量的增加<sup>[16]</sup>。

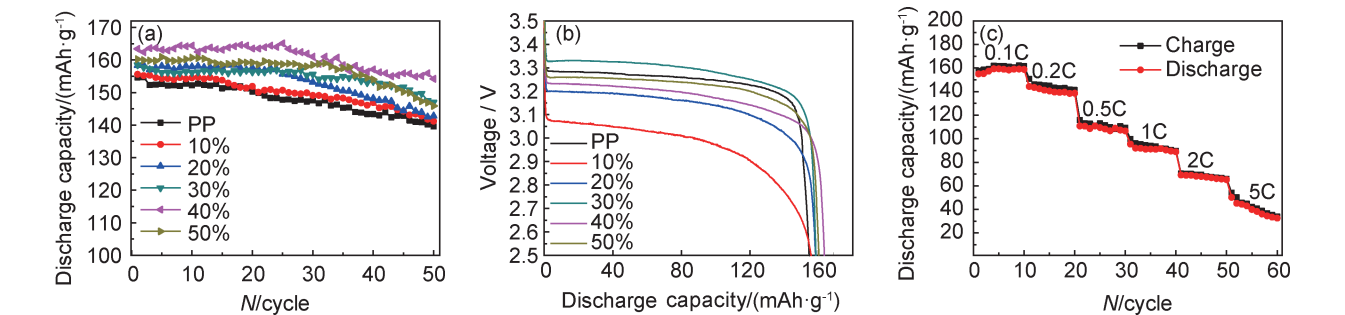


图 7 不同隔膜组装电池恒电流下 50 次循环放电曲线(a),首次放电曲线(b)和 40%POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜所组装电池的倍率性能(c)

Fig. 7 Discharge curves of 50 cycles at constant current(a), the first discharge curves(b) with different separators and the C-rate performance of cells assembled composite separators with 40%POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> (c)

图 7(c)是 40%POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜所组装的电池在 0.1C~5C(0.1,0.2,0.5,1,2,5C)电流下的充放电循环曲线。随电流密度的增加,电池的电压和放电容量逐渐降低,这是由于高电流密度下锂离子

的扩散速率降低。复合隔膜的放电容量较高、循环性能也较好,这与复合隔膜较高的离子电导率和较低的界面阻抗有关。40%POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 复合隔膜所组装电池在 1C 下的放电容量约为 92mAh/g,表现出

良好的倍率性能。

### 3 结论

(1) POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 改性的 PP 膜, 当 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 含量为 40% 时, 吸液率达到 334%, 拉伸强度和断裂伸长率分别为 80.33 MPa 和 66.79%, 160℃ 下热处理 1h 复合隔膜较纯 PP 膜有较高的热稳定性。隔膜的室温离子传导率为  $1.35 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , 与电极的界面阻抗由原来的 743Ω 降为 152Ω, 电化学窗口可达 5.2V。

(2) 用含 40% POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 的改性复合膜组装的 Li/LiFePO<sub>4</sub> 扣式电池首充容量达到了 163.4 mAh/g, 电池循环性能和倍率性能均比较优异。将 POSS-(PMMA<sub>46</sub>)<sub>8</sub> 涂覆层引入到 PP 隔膜表面可以改善商业隔膜的物理和电化学性能, 有利于锂离子电池安全性能的提高。

#### 参考文献

- [1] YANG K Q, MA X Y, SUN K, et al. Electrospun octa(3-chloropropyl)-polyhedral oligomeric silsesquioxane-modified polyvinylidene fluoride/poly(acrylonitrile)/poly(methylmethacrylate) gel polymer electrolyte for high-performance lithium ion battery[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018, 22(2): 441-452.
- [2] YU L H, JIN Y, LIN Y S. Ceramic coated polypropylene separators for lithium-ion batteries with improved safety: effects of high melting point organic binder[J]. RSC Advances, 2016, 6(46): 40002-40009.
- [3] CHENG Q H, HE W, ZHANG X D, et al. Recent advances in composite membranes modified with inorganic nanoparticles for high-performance lithium ion batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6(13): 10250-10265.
- [4] YU L H, MIAO J S, JIN Y, et al. A comparative study on polypropylene separators coated with different inorganic materials for lithium-ion batteries[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2017, 11(3): 346-352.
- [5] 马敬玉, 孙坤, 马晓燕, 等. 静电纺丝法制备 POSS-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl)<sub>8</sub> 复合聚偏氟乙烯聚合物隔膜的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(6): 54-59.
- [6] SHI C, DAI J H, SHEN X, et al. A high-temperature stable ceramic-coated separator prepared with polyimide binder/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles for lithium-ion batteries [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 517: 91-99.
- [7] XIONG Q Q, ZHENG C, CHI H Z, et al. Reconstruction of TiO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub>-C nanotube/nanoflake core/shell arrays as high-performance supercapacitor electrodes[J]. Nanotechnology, 2017, 28(5): 055405.
- [8] LI Z G, MA X Y, GUAN X H, et al. Aggregation behavior of star-shaped fluoropolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) at the air-water interface[J]. Colloid and Polymer Science, 2017, 295(1): 157-170.
- [9] 张帆, 管兴华, 马晓燕, 等. POSS 星型聚合物对 PMMA 复合凝胶聚合物电解质性能的影响[J]. 高分子学报, 2015(7): 852-857.
- [10] LIU Y, MA X, SUN K, et al. Preparation and characterization of gel polymer electrolyte based on electrospun polyhedral oligomeric silsesquioxane-poly(methyl methacrylate)<sub>8</sub>/polyvinylidene fluoride hybrid nanofiber membranes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017, 22(4): 1-10.
- [11] QIANG X, MA X Y, LI Z G, et al. Synthesis of star-shaped polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) fluorinated acrylates for hydrophobic honeycomb porous film application[J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(7): 1531-1544.
- [12] DONG X, MI W, YU L, et al. Zeolite coated polypropylene separators with tunable surface properties for lithium-ion batteries[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 226: 406-414.
- [13] LI X, ZHANG M, HE J, et al. Effects of fluorinated SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the thermal and electrochemical properties of PP nonwoven/PVDF-HFP composite separator for Li-ion batteries [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 455: 368-374.
- [14] LEE J Y, YONG M L, BHATTACHARYA B, et al. Solid polymer electrolytes based on crosslinkable polyoctahedral silsesquioxanes (POSS) for room temperature lithium polymer batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14(8): 1445-1449.
- [15] PARK J H, CHO J H, PARK W, et al. Close-packed SiO<sub>2</sub>/poly(methyl methacrylate) binary nanoparticles-coated polyethylene separators for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(24): 8306-8310.
- [16] KIM K M, HEPOWIT L R, KIM J C, et al. Enhanced separator properties by coating alumina nanoparticles with poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) binder for lithium-ion batteries [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(4): 717-722.

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2016KTZDGY10-01); 陕西省自然科学基金(2013JQ2010, 2013JM2012)

收稿日期: 2018-06-21; 修订日期: 2019-05-17

通讯作者: 马晓燕(1963—), 女, 教授, 博士, 研究方向为新化学电源的设计及新化学电源材料的设计与合成, 有机/无机杂化材料和高性能树脂及其纳米复合材料研究, 联系地址: 陕西省西安市长安区西北工业大学长安校区西北工业大学理学院(710129), E-mail: m\_xiao\_yana@nwpu.edu.cn

(本文责编: 解 宏)