文章编号: 1007 - 4252(2021) 03 - 0003 - 199

一种基于 PEO-PEG-Al_2O_3 的固态锂离子电池

吕鹏羽[1], 周小双[2], 袁宁一[1,*]
(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州, 213164; 2. 江苏大学 机械工程学院, 镇江, 212013)

摘要: PEO 基电解质的低离子电导率是由环氧乙烷链段进行自发结晶引起的, 这里采用共混和交联的方法, 利用氧化物 Al_2O_3 和聚环氧乙烷(PEO) 共混以打乱 PEO 晶相的规则排列, 利用小分子聚乙二醇(PEG) 和 PEO 交联以增加更多的游离链段, 同时增强 PEO 主链的塑性。在 50 ℃下测试结果表明, PEO-PEG-Al_2O_3 的离子电导率为 2.19×10^{-4} S/cm, 可在 0.1 mA/cm^2 稳定电镀剥离 200 h 左右, 组装的磷酸铁锂(LFP) 电池在 0.1 C 时放电比容量约为 131 mAh/g, 且能保持较高的库伦效率; 此外, 通过 SEM 发现, 改进的 PEO-PEG-Al_2O_3 电解质表面缺陷少, 在循环时能适当地减缓锂枝晶的生长速度。

关键词: 固态电解质; 离子电导率; 电镀剥离; 锂枝晶
中图分类号: TH619 **文献标志码**: A

Asolid-state lithium-ion battery based on PEO-PEG-Al_2O_3

LV Peng-yu[1], ZHOU Xiao-shuang[2], YUAN Ning-yi[1,*]
(1. School of materials science and engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The low ion conductivity of the PEO-based electrolyte is mainly due to the higher crystallinity. Here, through blending and crosslinking, the oxide Al_2O_3 is used to disrupt the regular arrangement of the PEO crystal phase, and the small molecule polymer PEG is used to obtain more free chain segments, while enhancing the plasticity of the PEO main chain. The test results at 50 ℃ show that the ionic conductivity of PEO-PEG-Al_2O_3 is 2.19×10^{-4} S/cm, which can be stably electroplated and peeled for about 200 h at 0.1 mA/cm^2. The assembled LFP battery has an impressive specific capacity (~ 131 mAh/g) at 0.1 C and a stable coulombic efficiency. In addition, it is found through SEM that the improved PEO-PEG-Al_2O_3 electrolyte has fewer surface defects and can appropriately slow down the growth rate of lithium dendrites during cycling.

Key words: Solid electrolyte; Ionic conductivity; Electroplating-peeling; Lithium dendrites

收稿日期: 2021-04-25; **修订日期**: 2021-05-26
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91648109) ; 国家重点基础研究发展计划(973 计划) (2017YFB0307001) .
作者简介: 吕鹏羽(1996-) , 男, 硕士, 主要研究方向为锂离子电池、固态电解质 (E-mail: nononosun@163.com) .
通信作者: 袁宁一(1966-) , 女, 博士, 教授, 研究方向为低维材料微纳器件、新能源材料与器件(E-mail: nyyuan660211@163.com) .

0 引言

近年来,锂离子电池由于出色的能量和功率密度,使之在各类储能设备中迅速崛起。然而,各种电子设备、电动汽车的自燃、爆炸事故依旧层出不穷,开发更高安全性的二次电池已迫在眉睫[1-2]。

用固态聚合物代替传统有机电解液是固态电池的基本思路。Wright 等[3] 在 1973 年首次提出将 PEO 与锂盐络合得到一种固态电解质,随后这类材料开始成为固态电解质领域的研究热点。Feuillade 等[4] 在 1975 年引入有机增塑剂将其制成凝胶电解质。在 1988 年, Skaarup 等[5] 在 PEO-$LiCF_3SO_3$ 基体中引入快离子导体 Li_3N,再次提高了离子电导率。目前锂离子在 PEO 中的传导机制遵循被普遍接受的机制是锂盐在 PEO 中发生解离,锂离子会与醚氧基进行配对,同时,在内部或外部电场的持续作用下,配对锂离子在相邻位点之间进行定向迁移。而 PEO 本身的游离链段和离子簇会促进这一跃迁的进行[6-7]。须知,基于 PEO 的固态电解质,其离子传导主要发生在 PEO 基体的非晶区域,结晶区由于游离链段非常有限,所以对离子迁移的贡献很小。因此,基于 PEO 电解质的离子电导性能很大程度上取决于聚合物本身的性质[8-10]。而 PEO 在 65 ℃以下就会发生结晶行为,所以在室温下 PEO 具有极低的离子电导率(10^{-7} ~ 10^{-8}数量级)。

本文在 PEO 电解质的基础上,通过有机增塑剂 PEG 和氧化物 Al_2O_3对 PEO 的成膜性和离子电导率进行改性,通过形貌表征发现,这种改性方法较好地改善了 PEO 的成膜性,减少了薄膜表面的缺陷;此外该电解质的电化学性能和电池性能均得到明显提升。

1 实验部分

1.1 PEO-PEG-Al_2O_3复合固态电解质的制备

使用前将 PEO 粉末, PEG 颗粒, Al_2O_3 粉末, LiTFSI 锂盐以及所需的器皿放在 60 ℃下真空干燥不低于 48 h。将干燥好的药品迅速拿到双工位手套箱中,要特别注意的是,由于锂盐吸水性极强,因此尽量保证整个实验过程都在手套箱中完成。如需转移,应将试剂或者药品严格密封。制备流程如图 1 所示。

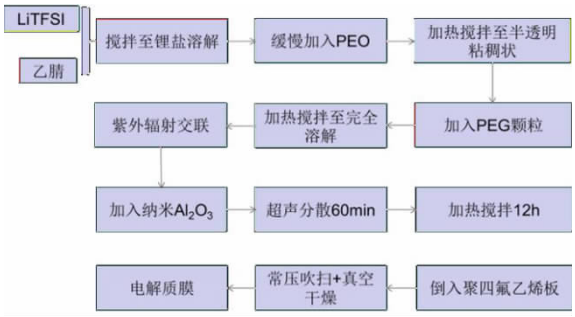

图 1 PEO-PEG-Al_2O_3电解质的制备流程

Fig. 1 Preparation flow chart of PEO-PEG-Al_2O_3 electrolyte

1.2 LFP 正极的制备

最常用的磷酸铁锂极片配比为 LFP: PVDF: 导电剂 = 8: 1: 1,由于普遍存在电极-电解质界面接触差的问题,因此,基于一致性原则,本实验在此组分中加入 5 wt% 的 PEO 作为柔顺剂[11-12],按比例称取 80 wt% 的 LFP 粉末,超导炭黑和乙炔黑各 5 wt%。

1.3 形貌表征与结构分析

扫描电子显微镜(SEM)主要用来观测 PEO-PEG-Al_2O_3膜的表面结构,通过直观的表面形貌来判断电解质还可能存在的缺陷问题,以及对电化学测试的结果做出辅助讨论。

1.4 电化学性能测试

1.4.1 电化学窗口测试

主要用线性电位扫描(LSV)来测试聚合物固态电解质的电化学窗口,通过氧化点的位置来设定合理的充放电压。电池的工作电极为不锈钢片,对比电极使用锂片,测试 LSV 的范围一般设置在开路电压到 6 V 之间,扫描速率为 0.5 mV/s。测试仪器为上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660E 型电化学工作站。

1.4.2 离子电导率测试

离子电导率是用来来表征固态电解质膜对锂离子传导的能力,普遍使用交流阻抗法来测试电解质的本体阻抗,测试所用的电池以两不锈钢作为对称电极,频率参数设置在 10^{-1} ~ 10^{-6}Hz,偏幅电压设置 5 mV,分别在 25 ℃和 50 ℃下测试。计算离子电导率 σ 的公式为:

$$\sigma = L/(S \times R) \quad (1)$$

其中,L 是电解质的厚度,R 是电解质的本体阻

抗,S 是电解质与 ss 电极之间的有效面积,即不锈钢单面的面积。

Arrhenius 图谱用来表征聚环氧乙烷电解质的离子电导率随温度的变化关系。当电解质的测试温度低于聚环氧乙烷的玻璃化转变温度时,离子电导率与温度之间的关系近似符合 Arrhenius 方程:

$$\sigma = Aexp(-E_a/RT) \quad (2)$$

其中,E_a为离子迁移活化能,A 为指前因子,R 为理想气体常数。测试仪器同 1.4.1。

1.4.3 离子迁移数测试

离子迁移数 τ 是用来体现不同固态的电解质对锂盐中的阴离子吸附能力的参数,离子迁移数越高,说明在电池工作过程中,电解质对活性离子的传输效率越高。利用 EIS 阻抗谱与恒电位直流极化(CA)曲线取值计算结果。测试所用为锂对称电池,极化电压设置为 10 mV,EIS 偏幅电压 5 mV,计算公式为:

$$\tau_{Li+} = \frac{I_S(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_S R_S)} \quad (3)$$

其中,ΔV 为极化电压,I_0和 I_S分别为极化的初始电流和极化的稳定电流,R_0和 R_S分别为极化前和极化后的电解质本体阻抗。测试仪器同 1.4.1。

1.4.4 对锂循环稳定性测试

通过电镀剥离曲线来表征固态电解质的对锂稳定性,测试使用电池为锂对称电池,测试电流密度设置为 0.1 mA/cm^2,分别在 25 ℃和 50 ℃下进行测试。测试仪器为深圳新威电子有限公司生产的 CT4008 型电池测试仪。

1.4.5 锂电池充放测试

将复合固态电解质组装成锂离子电池,分别进行倍率性能、循环性能测试。测试仪器同 1.4.1。

2　测试结果与分析

2.1　形貌表征与结构分析

图 2(a)和(b)分别为纯 PEO 电解质在充放电前后的表面形貌,可以看出,纯 PEO 电解质膜表面存在大量的裂纹、孔洞等缺陷,这是因为在薄膜制备过程中,由于 PEO 本身柔性足够但是强度较差,从板上揭下时不可避免地拉出裂纹。经过短暂的电池循环以后,锂枝晶迅速生长,大量的细小枝晶会首先穿透这些裂纹,如图 2(b)所示,图中白色的颗粒物即为锂离子在脱嵌过程中发生了不均匀的锂沉积,因此生成了树状或团簇状等不规则的枝晶[13],枝晶会导致正负电极直接接触而短路,严重影响电池的使用寿命。

图 2(c)和(d)为改性后的 PEO-PEG-Al_2O_3复合电解质分别在充放电前后的表面形貌。从图中可以看出,通过加入 PEG 交联后的聚合物电解质薄膜表面紧密性大大提高,几乎不会产生裂纹、孔洞等缺陷,这种出色的表面形貌已经暗示了电解质的使用寿命将获得提升。

图 2(e)和(f)分别为本实验改性后的磷酸铁锂正极和未改性的普通磷酸铁锂表面形貌。从图中可以看出,经过改性后的正极表面较为平整,而未经过改性的正极表面存在大量的裂纹、凸起等缺陷,因此用含 PEO 的 LFP 正极可以改善电极-电解质的界面接触性。

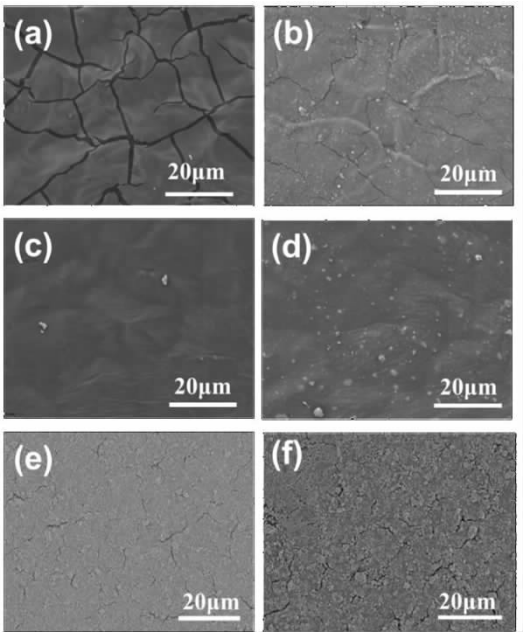

图 2　(a,b) 纯 PEO 电解质充放电前、后的表面形貌; (c, d) PEO-PEG-Al_2O_3复合电解质充放电前、后的表面形貌; (e,f) 改性后和未改性的磷酸铁锂正极表面形貌

Fig. 2 (a, b) Surface morphology of pure PEO electrolyte before and after charging and discharging; (c, d) Surface morphology of PEO-PEG-Al_2O_3 composite electrolyte before and after charging and discharging; (e, f) Surface morphology of modified and unmodified lithium iron phosphate cathode

2.2　电化学性能分析

2.2.1 电化学窗口

通过 LSV 可以测出电解质的氧化分解电位，如图 3 所示，分别是未改性 PEO 电解质和改性后的复合电解质线性电位扫描曲线。可以看出，在电压小于 4.5 V 时，两种电解质基本不会产生氧化电流，而在电压达到 5 V 后，纯 PEO 电解质产生的氧化电流已经高达 3 μA，这主要是由于 PEO 中的 C-O 键和金属锂盐中的阴离子发生氧化所致，这一测试结果与前文献[14]记载的结果基本一致。而改性后的复合电解质因为含有纳米 Al_2O_3 分子，会使聚合物内的链段发生紧密配位，不容易发生氧化还原反应，同时 PEG 在其中的增塑作用也可以将 PEO 的氧化电位适当提高。这种较宽的电化学窗口可以满足高压正极材料的使用要求，制备工作电压更高、能量密度更大的全固态电池。

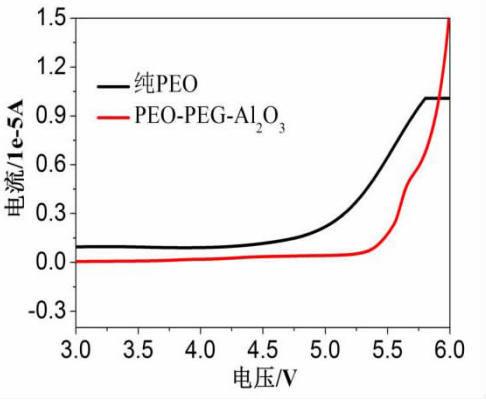

图 3 纯 PEO 和改性电解质的 LSV 曲线

Fig. 3 LSV curve of pure PEO and modified electrolyte

2.2.2 离子电导率

已知 PEO 的使用温度通常在 55 ℃以上[15-16]，且纯 PEO 电解质的各项性能已在之前的报道[17]中涉及，因此我们主要研究复合电解质在 50 ℃时离子电导率的情况。从图 4 可知，改进后的电解质在玻璃化转变温度附近时具有更小的本体阻抗，通过公式(1)计算得到的离子电导率为 2.19×10^{-4} S/cm，高于对应温度下的纯 PEO 电解质。

为更好地论证离子电导率和温度之间的关系，将计算所得的数值根据 Arrhenius 公式做出 Arrhenius 折线图，如图 5 所示，可明显看出，在低温区(小于 60 ℃)内时，两种聚合物电解质的离子电导率随温度变化明显，可近似看成线性关系，而改性后的电解质略高于纯 PEO，形成这一现象的原因是 PEG 和 Al_2O_3 对 PEO 链段具有较好的增塑效果，一定程度

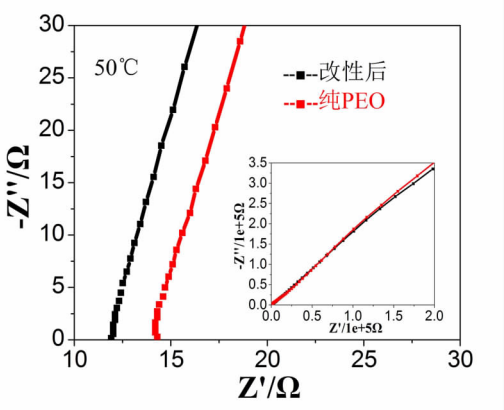

图 4 50 ℃时纯 PEO 和复合电解质的 EIS 图

Fig. 4 EIS diagram of pure PEO and composite electrolyte at 50 ℃

上减少了晶相区的含量，而到达 60 ℃(即图中横坐标 3.0 对应的位置)后，两种电解质均达到了 PEO 自身的玻化温度，此时非晶区增量最多，因此离子电导率的涨幅最大。根据公式(2)计算得到改进电解质的 E_a 约为 97 kJ/mol，这要低于之前文章[18]报道的纯 PEO 电解质(约为 95 ~ 110 kJ/mol)，说明改进的电解质对锂离子具有更好的迁移作用。

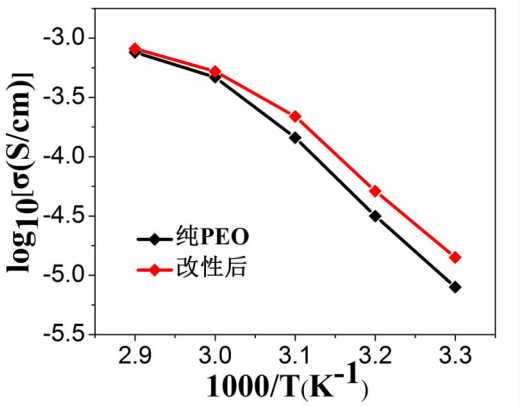

图 5 纯 PEO 和复合电解质的 Arrhenius 图

Fig. 5 Arrhenius diagram of pure PEO and composite electrolyte

2.2.3 离子迁移数

离子迁移数是用来表征电解质对活性离子的传输效率，离子迁移数越高，说明离子传输性能越好。在 50 ℃下测量新型电解质极化前后的 EIS 和 CA，得到的结果如图 6 所示。

通过公式(3)可以求得，在 50 ℃时离子迁移数 τ_{Li+} 约为 0.3，这一数据已经和之前报道[16]的普通

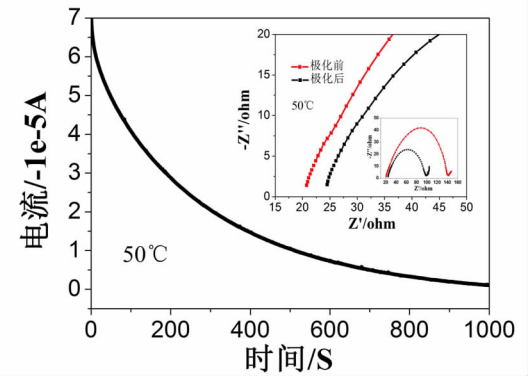

图 6　50 ℃下 EIS 和 CA 的测试结果

Fig. 6 Test results of EIS and CA at 50 ℃

PEO 基电解质在 80 ℃下的离子迁移数持平，这可能是因为添加的 Al_2O_3 为锂盐中的 $TFSI^-$ 阴离子提供了配对阳离子 Al^{3+}，形成配对的大离子簇难以在固态电解质中进行大量的转移，因此有效活性离子的迁移效率相对增加，此外 PEG 的加入增强了自由链段的游离程度。

2.2.4 对锂稳定性

组装锂对称电池进行锂的电镀-剥离稳定性测试，电流密度统一设定为 0.1 mA/cm^2，图 7 所示分别为 50 ℃下的纯 PEO 和改进电解质的电镀剥离曲线图。从图 7(a) 中可知，纯 PEO 的极化电压为 0.05 V，可循环 100 h，随着时间增长，电压持续降低直至短路，这说明锂离子穿梭于纯 PEO 基质内进行电镀沉积时性质极不稳定; 从图 7(b) 中可知，改进后的复合电解质极化电压为 0.025 V，可稳定循环 200 h，且电压始终在有效范围内波动，参照电解质的表面形貌图可知，改进后 PEO 基体的强度提高，表面缺陷减少，有效抑制了锂枝晶的直线生长。

2.2.5 电池充放电性能

采用改进 LFP 极片组装 LFP/PEO-PEG-Al_2O_3/Li 半电池，并在 50 ℃下进行测试。磷酸铁锂在电化学反应过程中分为磷酸铁锂(LFP) 和磷酸铁(FP) 两相，此时电压的大小和物相的含量无关，和物相的本身的性质有关，因此电极开始发生积极的氧化还原反应后，电池的电压保持不变，即如图 8 所示，两种不同的电解质稳定工作电压平台均在 3.4 V 左右。纯 PEO 电解质在第 20 圈充电时出现电压降现象，这是因为锂枝晶在内部形成微短路，虽然后续电池电业继续充到截止电压 4.2 V，但电池已不

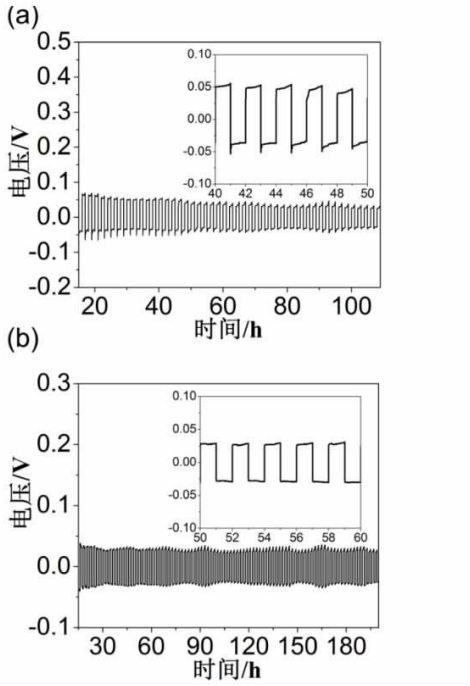

图 7　(a) 纯 PEO 电镀剥离曲线; (b) 改进电解质的电镀剥离曲线

Fig. 7 (a) Pure PEO electroplating peeling curve; (b) Improving the electroplating peeling curve of electrolyte

能继续使用。结合图 2 循环前后的表面形貌图可知，纯 PEO 表面缺陷多，锂枝晶易穿透形成短路，改进后的电解质表面相对平整，对锂枝晶有一定的抑制效果。纯 PEO 电解质在 50 ℃下 0.1 C 倍率的首圈，第 5，10，15，20 圈的比容量分别为 103 mAh/g，107.5 mAh/g，134.1 mAh/g，124.6 mAh/g 和 118.4 mAh/g，容量衰退速度快，至短路前容量仅剩 88%。而改进后的电解质在首圈，第 10，20 圈，45 圈的比容量分别为 120.7 mAh/g，133.4 mAh/g 和 130.5 mAh/g。此外，改进的电解质达到稳定期后能提供更大的电池比容量(约 135 mAh/g) ，短路前容量保持率为 95%。

在 50 ℃，0.1 C 的倍率下，通过长循环测试研究电解质的稳定性能。如图 9 所示，分别为纯 PEO 电池和改进 PEO 电池的库伦效率图。首先要知道，在锂电池的首次充放电过程中，在锂负极表面会生成一层致密的 SEI 膜，这层薄膜可以一定程度上抑制锂离子的不均匀沉积，同时阻挡电解质中的大分子(如 TFSI-) 进入负极表面而减少表面活性位点。然而，SEI 膜的生成会消耗一定量的活性锂，这就直

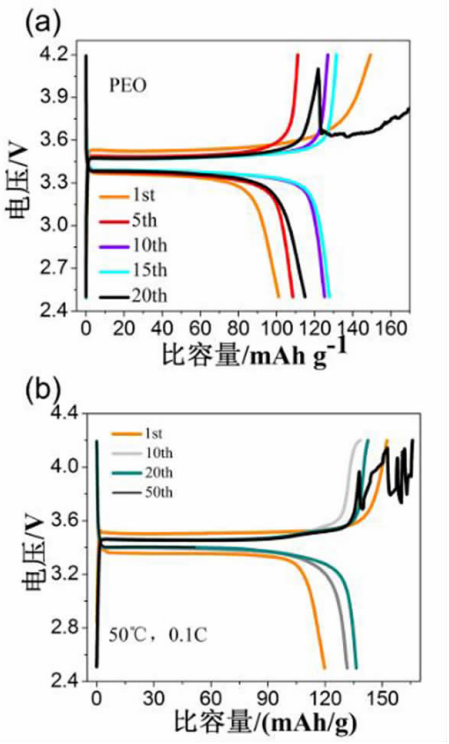

图 8 (a) LFP/PEO/Li 半电池充放曲线; (b) LFP/改进 SPE/Li 半电池充放曲线

Fig. 8 (a) LFP/PEO/Li half-cell charging and discharging curve; (b) LFP/improved SPE/Li half-cell charging and discharging curve

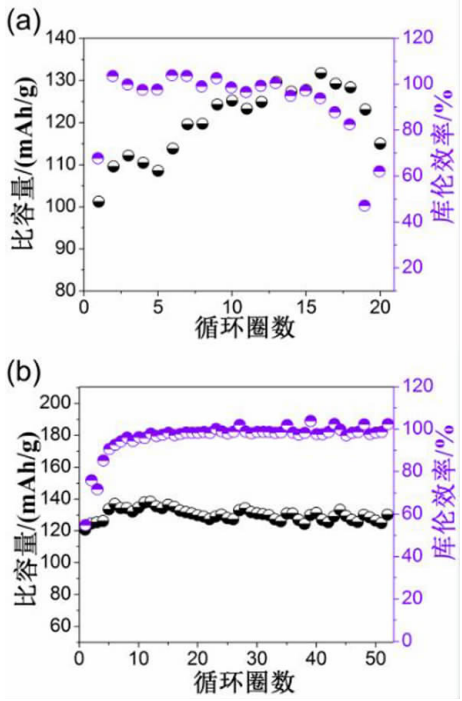

图 9 (a) LFP/PEO/Li 电池的库伦效率; (b) LFP/改进 SPE/Li 电池的库伦效率

Fig. 9 (a) Coulombic efficiency of LFP/PEO/Li battery; (b) Coulombic efficiency of LFP/improved SPE/Li battery

接导致了首圈的库伦效率降低,随着循环圈数的增加,这层 SEI 膜逐渐达到稳定,此时库伦效率逐渐提升。如图 9(a) 所示,纯 PEO 电解质在第二圈时库伦效率即恢复正常,大概在 98% 左右,维持周期大概为 10 圈,电池效率出现明显下滑直至短路。而改进的电解质在第 5 圈恢复至 97% 的效率后,电池一直处于稳定的充放状态,这说明 PEG 和 Al_2O_3 的加入大大改进了 PEO 在单一倍率下的电池稳定性。

为进一步探究改进的 PEO 电解质随时间的电化学稳定性,我们将电解质保存在 50 ℃恒温箱中,分别在第 1 天,第 15 天,第 30 天和第 45 天对同一电解质进行了 EIS 分析,得到结果如图 10 所示; 紧接着通过倍率测试来研究固态电池的容量恢复性能,工步设置为: 0.05 C,0.1 C,0.5 C,1 C 再回复到 0.1 C 进行长循环测试,在回复到 0.1 C 后,将工步设置成每 5 圈充放后搁置 2 h,得到的测试结果如图 11 所示。

从图 10 中可知,改进的电解质电化学性能一直处于衰退状态,在第 45 天后的本体阻抗较初始状态增加了近 3 倍,这也是电池比容量随测试时间增长慢慢衰减的原因之一,阻抗增大导致离子传导性能减弱。

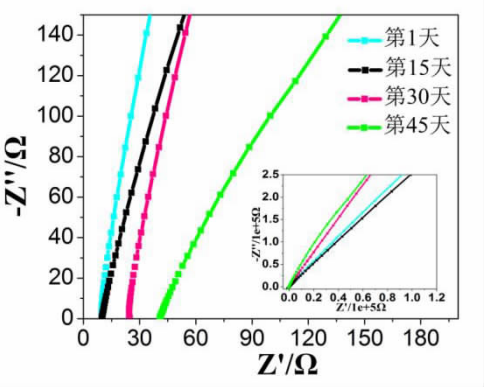

图 10 不同时间下的 EIS 图

Fig. 10 EIS diagrams at different times

通过倍率测试发现一个有趣的现象(如图 11) ,在经过短暂的跨倍率充放后,改进的电解质比容量在 0.1 C 时仍可回复到 135 mAh/g,且短程内容量

呈递减趋势，而经过 2 h 搁置后，容量继续恢复正常，在此进行到 100 圈左右时，电池发生短路，与之前的图 9(b) 测试结果有所不同，高倍率测试可以反而提高了低倍率使用寿命，形成这一现象的原因需要更多的实验去论证。

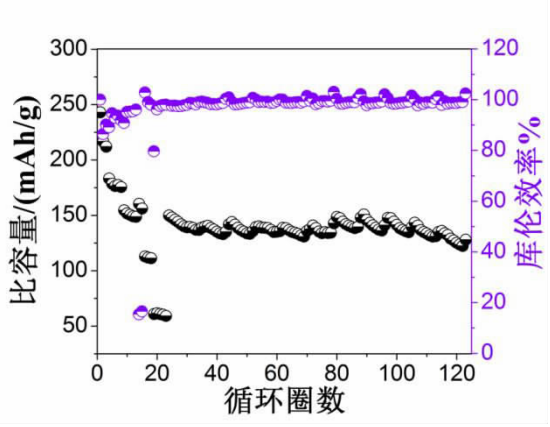

图 11　改进电解质的倍率回复性能

Fig. 11 Rate recovery performance of the improve electrolyte

3　结论

本实验合成了一种 PEO-PEG-Al_2O_3型电解质，对比纯 PEO 电解质形貌可知，改进后的电解质表面几乎没有明显的裂纹、漏洞存在，因此与正负极有更好的界面接触性。这种新型的电解质氧化电位高达 5.5 V，足以和目前许多高压正极材料匹配使用，50 ℃时复合电解质的离子电导率为 2.19×10^{-4} S/cm，计算得到对应的锂离子迁移活化能仅有 97 kJ/mol，较普通 PEO 电解质均有极大改善，这主要归因于 Al_2O_3的加入阻碍了 PEO 链段的正常结晶，增加了无序相含量，而 PEG 为电解质提供更多的游离链段，增强了离子传导性能。Al_2O_3提供的阳离子可与锂盐阴离子进行配对，提高了电解质对锂离子的传递效率。在不同时间测试该电解质的 EIS 发现，本体阻抗持续增大，在第 45 天时已经增加到初始的 3 倍左右，这表明 PEO 的结晶行为会持续发生。

此外，以 0.1 mA/cm^2的电流密度进行电镀剥离测试，可以稳定循环 200 h，高于纯 PEO 循环时间，则是因为 PEG 对 PEO 链段具有增塑性，电解质的机械强度提高，可一定程度上抑制锂枝晶的穿刺行为。使用单一的 0.1 C 倍率在 50 ℃下进行充放测试，电池比容量约为 130 mAh/g，可稳定循环 50 圈，而经过倍率测试调节的电池在同样条件下可稳定循环超过 100 圈，这一结果有待进一步的研究。

参考文献:

[1] Girishkumar G, McCloskey B, Luntz A C, et al. Lithium-air battery: promise and challenges [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(14): 2193-2203.

[2] Zu C X, Li H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(8): 2614-2624.

[3] Fenton D E, Parker J M, Wright P V. Complexes of alkali-metal ions with poly(ethylene oxide) [J]. Polymer, 1973, 14(11): 589-589.

[4] Feuillade G, Perche P. Ion-conductive macromolecular gels andmembranes for solid lithium cells [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1975, 5(1): 63-69.

[5] Skaarup S, West K, ZachauChristiansen B. Mixed phase solid electrolytes [J]. Solid State Ionics, 1988, 28: 975-978.

[6] Chen R J, Qu W J, Guo X, et al. The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons [J]. Materials Horizons, 2016, 3(6): 487-516.

[7] Meyer W H. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries [J]. Advanced Materials, 1998, 10(6): 439-448.

[8] 孙宗杰，丁书江. PEO 基聚合物电解质在锂离子电池中的研究进展 [J]. 科学通报，2018, 63(22): 2280-2295.

[9] Ratner M A, Shriver D F. Ion-Transport in Solvent-Free Polymers [J]. Chemical Reviews, 1988, 88(1): 109-124.

[10] Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4303-4417.

[11] Hanai K, Maruyama T, Imanishi N, et al. Enhancement of electrochemical performance of lithium dry polymer battery with $LiFePO_4$/carbon composite cathode [J]. Journal of Power Sources, 2008, 178(2): 789-794.

[12] Wurster V, Engel C, Graebe H, et al. Characterization of the Interfaces in $LiFePO_4$/PEO-LiTFSI Composite Cathodes and to the Adjacent Layers [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166(3): A5410-A5420.

[13] Zhang L Q, Yang T T, Du C C, et al. Lithium whisker growth and stress generation in an in situ atomic force microscope-environmental transmission electron microscope set-up [J]. Nature Nanotechnology, 2020, 15(2): 95-+.

[14] Ratner M A, Shriver D F. Ion transport in solvent-free polymers [J]. Chemical Reviews, 1988, 88(1): 109-

124.

[15] Appetecchi G B, Zane D, Scrosati B. PEO-based electrolyte membranes based on $LiBC_4O_8$ salt [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(9): A1369-A1374.

[16] Fullerton-Shirey S K, Maranas J K. Effect of $LiClO_4$ on the structure and mobility of PEO-based solid polymer electrolytes [J]. Macromolecules, 2009, 42(6): 2142-2156.

[17] Goreckit W, Jeannin M, Belorizkyt E, et al. Physical properties of solid polymer electrolyte PEO(LiTFSI) complexes [J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 1995, 7(34): 6823-6832.

[18] Zhu L, Zhu P H, Yao SS, et al. High-performance solid PEO/PPC/LLTO-nanowires polymer composite electrolyte for solid-state lithium battery [J]. International Journal of Energy Research, 2019, 43(9): 4854-4866.