

· 研究论文 ·

富氧空位的取向纳米纤维增强聚合物复合固态电解质的离子传输性能

陈轲鼎^{1†} 王 菲^{1†} 缪月娥^{1*} 刘天西^{1,2*}

(¹东华大学材料科学与工程学院 先进纤维材料全国重点实验室 上海 201620)

(²江南大学化学与材料工程学院 合成与生物胶体教育部重点实验室 无锡 214122)

摘 要 聚环氧乙烷(PEO)基复合固态电解质因良好的柔性与电极界面兼容性,成为目前固态电解质领域的研究热点.然而,无机填料分散性差及有机-无机界面相互作用弱等关键问题,导致其在长循环中离子传输受阻、界面极化加剧.针对上述问题,本研究提出利用富氧空位的取向纳米纤维构建连续定向离子传输路径并优化有机-无机界面相互作用的协同调控策略,以制备高性能PEO基复合固态电解质.具体而言,采用水平取向聚丙烯腈(APAN)纳米纤维为基底,原位生长富含氧空位的层状双金属氢氧化物(MoNiCo-LDH),构筑具有有序取向结构的APAN/LDH复合纳米纤维网络;在此基础上灌注PEO,获得有机-无机复合固态电解质(MoNiCo-LDH@APAN-PEO).得益于该结构设计:一方面,氧空位可以增强LDH与PEO的界面相互作用,在降低PEO结晶度的同时,通过与TFSI⁻之间的静电相互作用促进锂盐解离;另一方面,取向纳米纤维的有序结构为锂离子提供了连续定向的传输路径,有效抑制锂枝晶生长.因此,该复合固态电解质在60 °C下的离子电导率达0.79 mS·cm⁻¹,锂离子迁移数为0.73,电化学窗口高达5.2 V;对称电池可稳定循环1500 h,全电池循环200圈后的容量保持率为89%.本研究提出的界面氧空位与定向离子传输路径协同调控策略,有望为高性能固态锂离子电池用聚合物基复合电解质的设计与制备提供新思路.

关键词 聚合物复合固态电解质;取向纳米纤维;氧空位;界面调控;锂离子传输

引用: 陈轲鼎,王菲,缪月娥,刘天西.富氧空位的取向纳米纤维增强聚合物复合固态电解质的离子传输性能.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26146.

Citation: Chen, K. D.; Wang, F.; Miao, Y. E.; Liu, T. X. Oxygen-vacancy-rich aligned nanofibers enhancing ion transport in polymer composite solid electrolytes. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26146.

传统液态电解质存在易泄漏、易燃及高温热失控等安全隐患,难以满足高能锂金属电池对于高安全性的应用需求.聚合物固态电解质兼具质轻、柔性佳、无漏液风险且与电极相容性好等优势,是解决电池安全问题的理想选择^[1-3].其中,聚环氧乙烷(PEO)基电解质因锂盐溶解性好、结

构易调控、制备简便,成为聚合物电解质领域的研究重点^[4-6].而且,向PEO基体中引入无机填料制备复合固态电解质,可以有效降低PEO的结晶性,同时提升热稳定性与力学性能,是优化其电化学性能的常用策略^[7-10].然而,无机填料在PEO基体中的分散性与界面相互作用决定了离子

黄葆同先生/冯之榴先生诞辰105周年纪念专辑;2026-05-03收稿,2026-06-15录用,
基金项目:国家自然科学基金(基金号52322302).

网络出版.

[†] 共同第一作者.

* 通信联系人, E-mail: yuee_miao@dhu.edu.cn; txliu@jiangnan.edu.cn

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26146; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7668

传输通道的连续性,直接影响着复合固态电解质的离子导电性.

为解决上述问题,常用方法是引入具有空间连续性结构的无机填料,在改善其分散性的同时于聚合物基体中构建长程有序的离子传输通道,从而提升复合固态电解质的离子电导率^[11,12]. Li等^[13]将预纤维化的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 作为PEO基电解质的自支撑三维结构填料,显著抑制了PEO的结晶行为,增强了锂离子迁移能力,使60 °C下的离子电导率提升至 $8.27 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Liu等^[14]采用真空抽滤制备了PEO与芳纶纳米纤维的复合电解质膜,构筑了三维互穿芳纶纳米纤维网络,其室温离子电导率高达 $3.27 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.然而,这类研究虽然在一定程度上提升了离子传输性能,但主要侧重于通过引入宏观的三维骨架结构来优化离子传输路径,对于无机填料在聚合物基体中的均匀分散及其与聚合物之间的界面相互作用缺乏深入调控,难以形成稳定高效的有机-无机协同传输界面,从而限制了界面处离子传输效率的进一步提升.

本研究提出了一种基于富氧空位的取向纳米纤维构建连续定向离子传输路径,优化有机-无机界面相互作用的协同调控策略,以水平取向聚丙烯腈(APAN)纳米纤维为模板,通过水热法在其表面原位生长Mo掺杂的层状双金属氢氧化物(LDH),从而获得富含氧空位的MoNiCo层状双金属氢氧化物(MoNiCo-LDH)无机填料网络,在此基础上引入PEO基体形成复合固态电解质(MoNiCo-LDH@APAN-PEO).系统研究了无机粒子负载量、纳米纤维网络结构对聚合物电解质的结晶行为、界面特性及电化学性能的影响规律.实验结果表明,这种富含氧空位的无机填料网络不仅可以与PEO中的醚氧基(C—O—C)形成路易斯酸碱配位作用,降低PEO的结晶度,而且氧空位还能通过静电作用吸附TFSI⁻阴离子,促进锂盐的有效解离,优化离子传输.此外,有序纳米纤维模板构筑的连续网络为锂离子提供了定向的传输路径,有效抑制了锂枝晶生长.因而,MoNiCo-LDH@APAN-PEO表现出优异的力学性能、离子电导率、锂沉积均匀性以及长循环寿命.本研究为聚合物基复合固态电解质的结构设计与界面优化提供了有益借鉴.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯腈(99%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)和聚环氧乙烷($M_w=6 \times 10^5$)均购于阿拉丁试剂有限公司,六水合硝酸镍(99%)、六水合硝酸钴(99%)、四水合钼酸(99%)和六次甲基四胺(99%)均购于国药集团化学试剂公司,锂片(直径14 mm)、涂炭铝箔(厚度25 μm)和磷酸铁锂(电池级)均购于深圳科晶有限公司.

1.2 材料制备

1.2.1 PAN纳米纤维膜的制备

采用静电纺丝技术制备PAN纳米纤维膜.首先,将PAN溶解于DMF中,配制10 wt%的纺丝溶液,并在60 °C油浴加热搅拌12 h,直至溶液呈现淡黄色透明状态.随后,将所得纺丝溶液吸入10 mL注射器,纺丝参数如下:针头至收集器的距离设定为15 cm,注射速率为 $0.08 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,施加电压为16 kV,并在温度25~28 °C、湿度45%~55%环境下进行纺丝.将滚筒接收速度设置为 $3200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,可获得高度取向的PAN纳米纤维膜,记为APAN;作为对比,调节滚筒接收速度至 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,制备得到无序排列的PAN纳米纤维膜,记为RPAN.

1.2.2 MoNiCo-LDH@APAN纳米纤维膜的制备

采用水热法在PAN纳米纤维膜上原位生长层状双金属氢氧化物(LDH),通过调控PAN的取向结构以及Mo的掺杂进一步增加LDH的氧空位含量,实现对材料微观结构和性能的优化.具体而言,将2 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.5 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2.5 mmol六次甲基四胺(HMTA)加入至30 mL去离子水和10 mL甲醇的混合溶液中,室温搅拌15 min后将其倒入特氟龙反应釜中,并放入PAN纳米纤维膜,随后密封并置于150 °C烘箱中反应8 h.为了实现Mo掺杂,需要在上述反应溶液中额外加入0.05 mmol四水合钼酸铵 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$.实验分别采用APAN和RPAN作为基底,以探究纤维取向结构对LDH生长及性能的影响.反应结束后,将所得样品依次用去离子水和乙醇洗涤3次,随后置于60 °C真空下至完全干燥.最终获得的样品包括未掺杂Mo(氧空位少)且基底为水平取向的NiCo-LDH@APAN,掺杂Mo(氧空位多)且基底为水平取向的MoNiCo-

LDH@APAN, 以及掺杂Mo (氧空位多)且基底为无序排列的MoNiCo-LDH@RPAN.

1.2.3 复合固态电解质的制备

将PEO与LiTFSI的混合溶液滴涂在MoNiCo-LDH@APAN纤维膜上, 干燥后得到PEO/MoNiCo-LDH/锂盐复合固态电解质, 记为MoNiCo-LDH@APAN-PEO. 作为对比, 制备了APAN-PEO, NiCo-LDH@APAN-PEO 和 MoNiCo-LDH@RPAN-PEO 固态电解质, 以探究氧空位和有序结构对复合固态电解质电化学性能的影响.

1.3 表征与测试

1.3.1 物理性能表征

利用孔径测试仪(PMI)测定纤维膜的孔径分布; 所有样品的扫描电子显微镜(SEM)图像均由JEOL JSM 7500F表征; 通过Perkin Elmer Spectrum BX II (配备ATR附件)表征傅里叶变换红外(FTIR)光谱; 使用Escalab 250Xi 仪器获得光电子能谱(XPS). 电子顺磁共振(EPR, JES-X320)用于检测氧空位的存在; 利用固体表面流动电位测试系统(SurPASS 3)表征材料表面的电荷特性. 通过PerkinElmer DSC 4000在 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的固定加热或冷却速率下测试示差扫描量热(DSC)曲线. 采用万能试验机(SANS UTM2102)测试材料的应力-应变曲线, 拉伸速度为 $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. 采用固体核磁共振(NMR, AVANCE400)研究锂离子输运动力学行为, 以探讨不同电解质中锂离子的迁移特性及其传输机制.

1.3.2 电化学性能表征

本实验采用标准温控环境($25\pm0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)进行电化学性能测试, 确保测试数据的可重复性. 通过LAND测试系统(CT2001A)完成全电池及对称

电池的循环稳定性评估. 采用上海辰华电化学工作站(CHI600E)表征常规电化学性能.

组装钢对钢(S||S)电池测定阻抗(EIS), 频率范围为1 Hz至1 MHz, 施加幅度为10 mV. 电解质的离子电导率(σ)按下式计算:

$$\sigma = \frac{L}{R \times S} \quad (1)$$

其中, L 表示电解质厚度(cm), R 表示体电阻(Ω), S 表示钢片与电解质之间的接触面积(cm^2).

组装锂对锂(Li||Li)对称电池, 采用计时电流法(CA)结合EIS测定锂离子迁移数, 施加10 mV的直流偏压, 记录10000 s的电流弛豫过程. 锂离子迁移数计算公式:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_{\text{ss}}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{\text{ss}} R_{\text{ss}})} \quad (2)$$

其中, I_0 、 I_{ss} 分别对应初始电流(mA)和稳态电流(mA), R_0 (Ω)、 R_{ss} (Ω)表示初始和稳态电阻.

组装锂对钢(Li||S)电池测定线性扫描伏安曲线(LSV), 扫描速率 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电压窗口2~6 V (versus Li^+/Li), 进行循环伏安分析(CV)的多圈循环扫描, 扫描速率 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 MoNiCo-LDH@APAN 纳米纤维膜的微观结构

如图1所示, 以APAN作为模板, 诱导MoNiCo层状双金属氢氧化物MoNiCo-LDH沿纤维方向有序生长, 构建高度取向的无机填料网络, 并在PEO基体的填充下形成MoNiCo-LDH@APAN-PEO复合固态电解质. 电子支持信息图S1中, APAN在取向与径向方向的拉伸力学性能验证了取向膜的成功制备. 其在取向方向

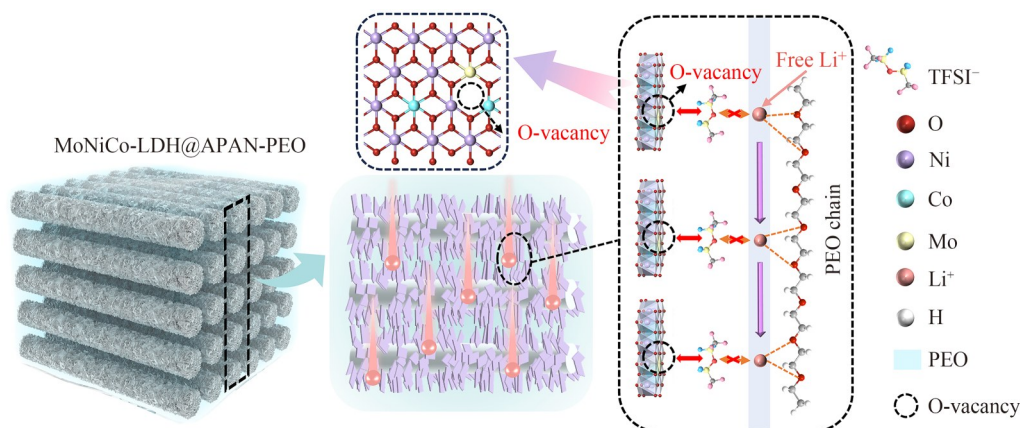


Fig. 1 Schematic diagram of Li^+ transport enhancement mechanism at the interface between MoNiCo-LDH and PEO.

的拉伸应力高达 2.2 MPa, 而径向方向的应力仅为 0.2 MPa. 所制备的 APAN/RPAN 纳米纤维膜尺寸为 $7\text{ cm} \times 7\text{ cm}$, 初始厚度约为 $30\text{ }\mu\text{m}$ (电子支持信息图 S2(a)). 由于反应釜内胆尺寸有限, 在水热反应过程中, 将纤维膜对折 2 次后置于反应釜中进行原位生长处理, 如电子支持信息图 S2(b) 所示. 水热反应结束并干燥后, 将纤维膜重新展开, 其整体形貌仍保持完整, 长宽尺寸基本无明显变化, 如电子支持信息图 S2(c) 所示. 由于 MoNiCo-LDH 在纤维表面的成功生长, 膜颜色由原始白色逐渐转变为浅绿色, 且膜厚度由 $30\text{ }\mu\text{m}$ 增加至约 $38\text{ }\mu\text{m}$, 表明 LDH 已成功负载于纤维膜表面.

选择 Mo 掺杂的目的在于调控 LDH 局部电子结构并促进氧空位形成. Mo 掺入 NiCo-LDH 晶格后会引引起局部晶格畸变并削弱金属-氧键, 有利于降低晶格氧形成能, 从而促进氧空位的形成^[15]. 富含氧空位的 MoNiCo-LDH 作为路易斯酸, 与 PEO 醚氧链段的孤对电子发生路易斯酸-碱配位, 在降低 PEO 结晶度^[16]的同时, 有助于增强填料与聚合物的界面结合力. 而且, 带正电的氧空位可以诱导 TFSI⁻ 阴离子吸附在 MoNiCo-LDH 表面, 促进锂盐的解离^[17,18], 从而实现 Li^+ 在 MoNiCo-LDH 与 PEO 界面处的快速迁移. 与传统单纯增加填料含量改善聚合物非晶区的物理改性不同, 本研究更强调基于氧空位缺陷工程的界面化学调控离子传输机制. 该结构有助于提高

PEO 基复合电解质的离子电导率和锂离子迁移数, 为高效稳定的锂离子传输提供保障.

在水热法中, 生长时间对 MoNiCo-LDH 在 APAN 纤维表面的形貌和结构有着显著影响. 随着反应时间的延长, LDH 的负载量和纤维孔隙结构发生明显变化. 如图 2(a) 所示, 当生长时间为 6 h, MoNiCo-LDH 颗粒分布稀疏且主要附着在纤维表面, 复合纤维的直径约为 $500\sim 550\text{ nm}$; 当延长至 8 h, LDH 颗粒数量增加, 形成二维片层状结构, 覆盖整个纤维表面(图 2(b)), 纤维直径进一步增大至 $800\sim 880\text{ nm}$. 10 h 后, LDH 纳米片数量和密度进一步增加, 形成均匀且致密的片状结构(图 2(c)), 纤维直径增至 $3.5\sim 3.8\text{ }\mu\text{m}$, 但是此时由于片状结构过于致密导致纤维的水平取向结构被完全覆盖. 从对应的孔径分布也反应出随着生长时间的延长, LDH 负载量增加, 纤维直径增大, 由于纤维间的孔隙被填充使得孔径逐渐从 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 降低至 $0.5\text{ }\mu\text{m}$.

为进一步分析不同水热时间下 MoNiCo-LDH 的负载情况, 通过反应前后纤维膜质量变化对 LDH 负载量进行了统计. 结果表明(电子支持信息图 S3), 随着水热反应时间由 6、8 h 延长至 10 h, 纤维膜质量分别平均增加 10、20 和 30 mg, 说明 MoNiCo-LDH 负载量随反应时间延长而逐渐增加. 此外, 分别进行 3 组平行实验, 发现反应 6、8 和 10 h 后样品的质量波动误差棒较小, 分别维持在 ± 1 、 ± 1 和 $\pm 2\text{ mg}$ 以内, 说明该原位生长方法

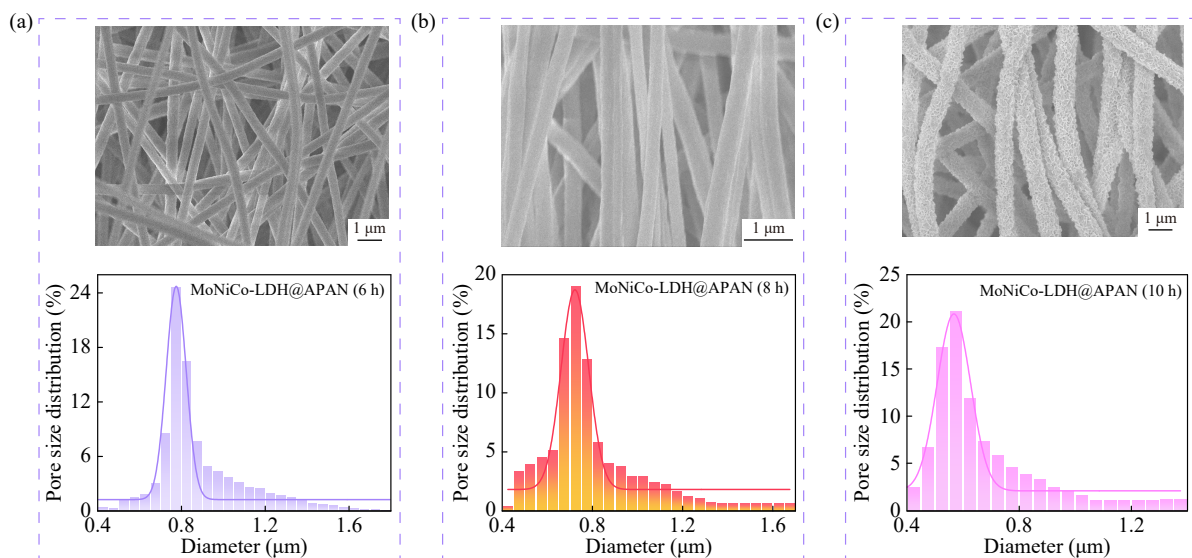


Fig. 2 SEM images and the corresponding pore size distributions of (a) MoNiCo-LDH@APAN (6 h), (b) MoNiCo-LDH@APAN (8 h) and (c) MoNiCo-LDH@APAN (10 h).

具有较好的重复性与稳定性. 为了评估 MoNiCo-LDH 与 PAN 纤维之间的界面结合稳定性, 将样品置于乙醇中超声处理 30 min, 随后干燥并进行 SEM 观察. 如电子支持信息图 S4(a)和 S4(b)所示, 超声处理前后纤维整体形貌基本保持一致, MoNiCo-LDH 纳米片仍均匀附着于 PAN 纤维表面, 未观察到明显的脱落现象. 上述结果表明, MoNiCo-LDH 与 PAN 纤维之间具有较好的界面结合稳定性. 这主要归因于原位水热生长过程中, LDH 纳米片直接在 PAN 纤维表面成核并逐渐生长, 可有效增强无机相与纤维基底之间的界面结合.

为了进一步验证 Mo 元素的成功掺杂以及氧空位的形成, 对 NiCo-LDH@APAN 和 MoNiCo-LDH@APAN 进行了 XPS 测试. Mo 3d 的高分辨 XPS 光谱(图 3(a)), 在 233.9 eV 处存在 Mo 3d_{3/2} 信

号, 在 230.8 eV 处存在 Mo 3d_{5/2} 信号, 这为 Mo⁶⁺ 在 LDH 中的成功掺杂提供了可靠的证据. 图 3(b) 中, Ni 2p 的 XPS 信号中出现了 2 组典型的自旋轨道分裂峰, 分别对应 Ni²⁺ 在约 855.5 和 872.7 eV, 以及 Ni³⁺ 在 856.8 和 874.1 eV 附近的结合能, 同时还观测到约 859.9 与 877.7 eV 处的 2 个卫星峰. 在图 3(c) 的 Co 2p 谱图中, 4 个主要峰位则分别归属于 Co³⁺ (779.2 和 794.8 eV) 与 Co²⁺ (781.2 和 795.8 eV)^[15]. 相比未掺杂样品, MoNiCo-LDH@APAN 中更高氧化态的 Ni³⁺ 和 Co³⁺ 比例提升, 表明 Mo⁶⁺ 的引入引发了价态重新分布, 进而对表面电子结构与局部配位环境产生了调节作用. 如图 3(d) 所示, O 1s 谱在 530.1、561.2 和 532.4 eV 分别对应于金属-氧(M-O)、氧空位(O_{vac})和羟基氧(C-OH)^[19], 表明 Mo 掺杂后形成高价金属离子的同时产生了大量的氧空位.

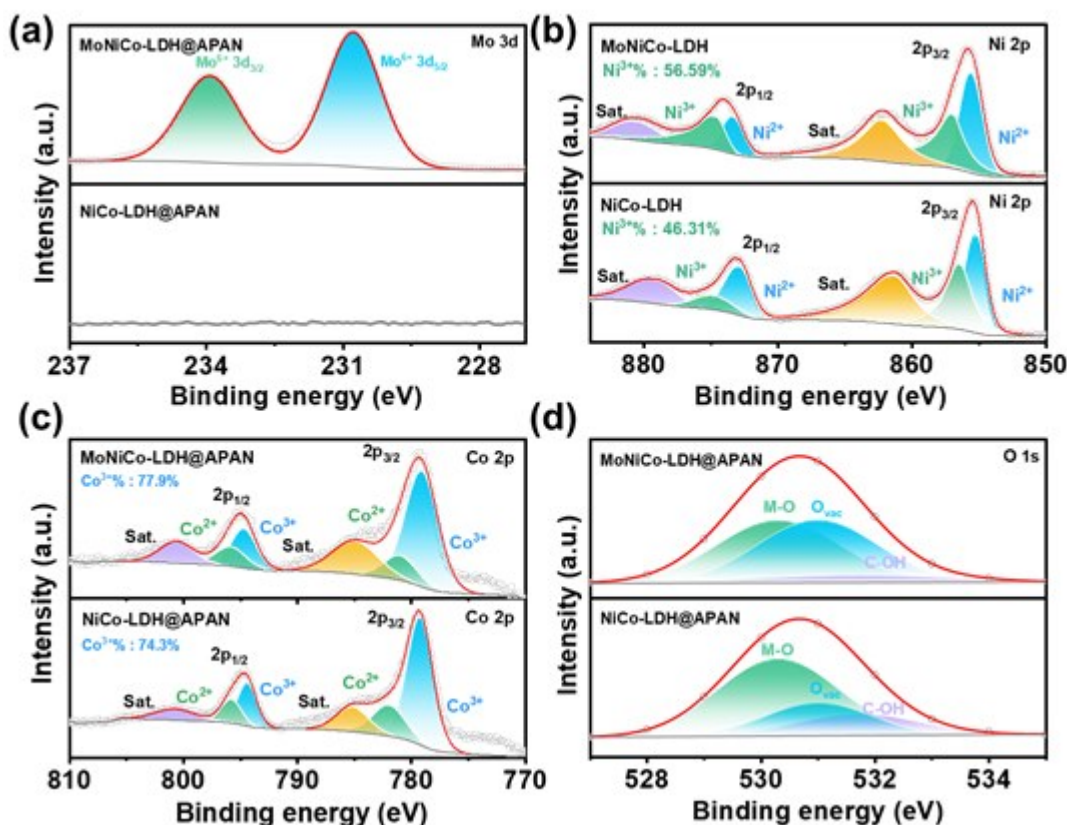


Fig. 3 XPS spectra of (a) Mo 3d, (b) Ni 2p, (c) Co 2p and (d) O 1s of NiCo-LDH@APAN and MoNiCo-LDH@APAN.

电子顺磁共振(EPR)测试用于分析材料中的未成对电子, 从而表征氧空位的存在情况^[20-22]. 如图 4(a) 所示, NiCo-LDH 和 MoNiCo-LDH 的 EPR 信号均在 $g=2.003$ 处出现特征峰, 通常归因于材料中的氧空位缺陷^[23]. 与 NiCo-LDH 相比,

MoNiCo-LDH 的 EPR 信号强度显著增强, 这表明 Mo 掺杂诱导了更多的氧空位生成. Zeta 电位测试用于评估材料表面的电荷特性^[24,25], 以探讨不同组分间的相互作用. 如图 4(b) 所示, APAN 纤维的 Zeta 电位为 -25.38 mV, 表明其表面带有

较强的负电荷,这可能来源于PAN分子链上的极性基团.相比之下, NiCo-LDH的Zeta电位为1.33 mV,而MoNiCo-LDH的Zeta电位进一步升高至8.75 mV,说明Mo掺杂后LDH的表面电荷特性发生了显著变化.这种变化主要归因于 Mo^{6+} 的引入在LDH结构中诱导了大量氧空位,改变了层间的电子分布和静电环境.带正电的氧空位能通过静电相互作用锚定TFSI⁻阴离子,促进锂盐的解离,为后续提升复合固态电解质的电化学性能奠定了基础.

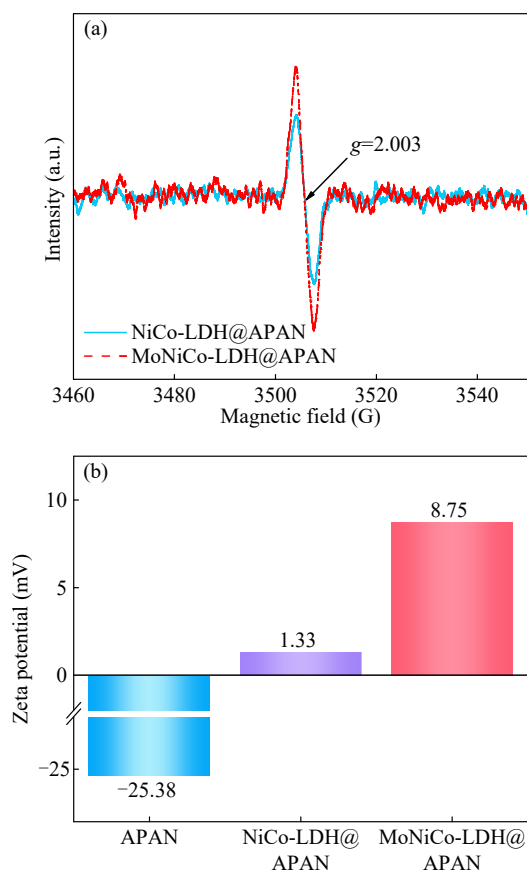


Fig. 4 (a) EPR spectra of NiCo-LDH@APAN and MoNiCo-LDH@APAN; (b) Zeta potential of APAN, NiCo-LDH and MoNiCo-LDH@APAN.

2.2 MoNiCo-LDH@APAN-PEO的物性分析

图5(a)展示了MoNiCo-LDH@APAN-PEO复合固态电解质的宏观形貌,可见引入MoNiCo-LDH后电解质呈现淡绿色. SEM结果如图5(b)所示,复合固态电解质表面形成连续致密的聚合物层,其形貌光滑、致密.截面的SEM图(图5(c))显示该复合电解质的厚度约50 μm ,且PEO基体完全包覆MoNiCo-LDH@APAN纳米纤维网络,纤维-

基体界面结合紧密且无明显孔隙,表明PEO有效填充了多孔纳米纤维骨架的三维空间,形成了有机-无机相高度相容的致密复合结构.利用TGA测试分析了PEO在复合电解质中的占比,如图5(d)所示,由于纯APAN与APAN-PEO在800 $^{\circ}\text{C}$ 下均完全分解,因此样品最终残余质量主要来源于MoNiCo-LDH高温分解后形成的金属氧化物. MoNiCo-LDH@APAN样品在800 $^{\circ}\text{C}$ 下残余质量约为28 wt%,可视为复合骨架中的无机相含量;而MoNiCo-LDH@APAN-PEO样品最终残余质量约为4.8 wt%.由此可计算出PEO在复合电解质中的含量约为82.9 wt%.

FTIR光谱分析了APAN, MoNiCo-LDH@APAN和MoNiCo-LDH@APAN-PEO的分子结构差异(图5(e)). APAN的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰出现在约2240和1670 cm^{-1} ,表明PAN骨架结构的存在^[26].在APAN的基础上,MoNiCo-LDH@APAN中出现了新的 $\text{M}-\text{O}$ (M代表Mo、Ni、Co)振动峰,位于550~800 cm^{-1} 区域^[27],表明MoNiCo-LDH成功生长在PAN纤维表面.由于LDH中含有氢氧根, $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动峰(3000~3700 cm^{-1})强度增强,进一步验证了LDH的引入.在MoNiCo-LDH@APAN-PEO的红外光谱中,除了保留MoNiCo-LDH@APAN的特征峰外,还可以观察到PEO的特征吸收峰,如 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰(1198、1100和1059 cm^{-1})^[19],表明PEO已成功浸润于MoNiCo-LDH@APAN骨架中. PEO在该复合电解质中存在络合态与自由态2种状态.一方面,与MoNiCo-LDH表面直接接触的PEO链段为络合态.由于MoNiCo-LDH表面富含氧空位及未饱和配位点,其可作为Lewis酸中心与PEO中的醚氧发生界面相互作用,从而限制PEO链段规整排列. FTIR中PEO的特征峰峰变宽甚至出现红移,表明PEO与MoNiCo-LDH之间存在较强的界面作用.同时,图5(f)中的DSC结果显示,APAN和MoNiCo-LDH的引入降低了PEO的熔融温度,扰乱了PEO链的有序排列,削弱了其结晶能力.这些结果均表明部分PEO链段与MoNiCo-LDH表面发生了明显的界面络合作用.另一方面,复合电解质中仍存在部分未直接接触MoNiCo-LDH表面的PEO,其主要填充于纤维网络孔隙内部,是自由态的PEO.这部分PEO主要维持了聚合物本身的柔性与连续离子传输特性.

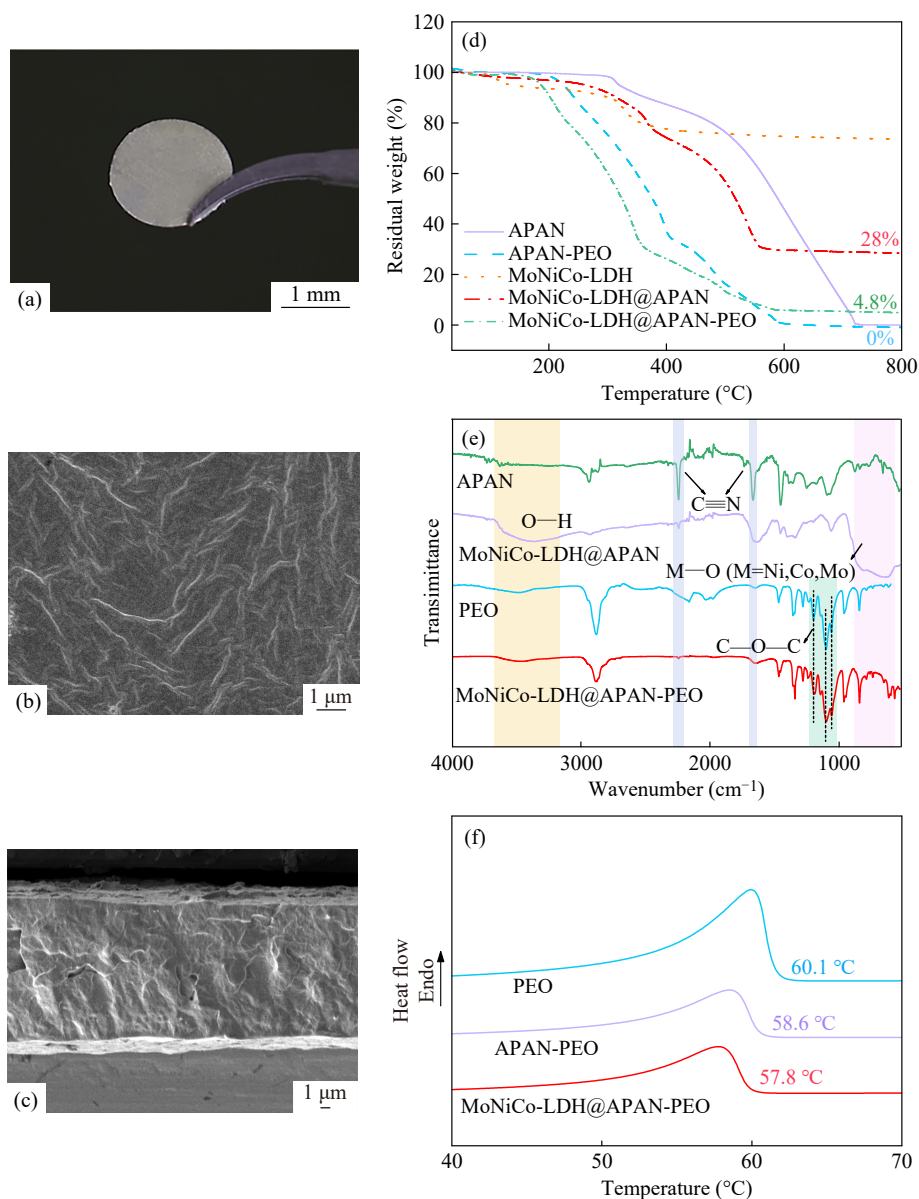


Fig. 5 (a) Digital photograph of MoNiCo-LDH@APAN-PEO; (b) Surface and (c) cross-sectional SEM images of MoNiCo-LDH@APAN-PEO; (d) TGA curves, (e) FTIR spectra, and (f) DSC curves of different samples.

为了评估不同复合固态电解质体系中锂盐的解离程度,对LiTFSI在PEO基体中的解离行为进行了红外光谱(FTIR)分峰分析(图6(a)~6(d)),并计算了游离TFSI的占比.结果表明,APAN-PEO体系中游离态TFSI的占比为90.41%,说明PEO的醚氧链段(C—O—C)可以络合Li⁺,促进部分锂盐的解离.随着NiCo-LDH的引入,游离TFSI占比略微上升至90.97%,表明LDH结构对锂盐解离有一定促进作用,但提升幅度有限.当MoNiCo-LDH@APAN作为填料引入PEO体系后,游离TFSI的占比进一步提升至93.26%,而进一步优化的MoNiCo-LDH@APAN-PEO中游

离TFSI占比达到94.47%,相比于纯APAN-PEO体系提高了4.06%.这一变化表明,MoNiCo-LDH中丰富的氧空位能够与Li⁺发生静电相互作用,有效削弱Li⁺-TFSI之间的结合能,从而促进锂盐的解离.这些现象表明纳米纤维骨架的有序结构和LDH填料氧空位的协同作用优化了Li⁺的传输环境.

为了进一步探究复合固态电解质中游离Li⁺的含量及其传输能力,对APAN-PEO和MoNiCo-LDH@APAN-PEO进行了⁷Li固体核磁共振(SSNMR)分析^[28-30].如图6(e)和6(f)所示,通过拟合NMR光谱中出现的非对称信号峰,揭示了

2类不同化学环境中的 Li^+ 存在形式. 其中, 位于右侧的特征峰(绿色部分)反映了与PEO链段配位紧密的 Li^+ , 其在常温下的传输行为受限; 而靠左的峰(橙色区)则表征了处于较弱束缚状态的 Li^+ , 其迁移性更为显著^[31]. 结果显示, APAN-PEO体系中的游离 Li^+ 含量为16.3%, 而 $\text{MoNiCo-LDH@APAN-PEO}$ 体系中游离 Li^+ 含量提升至19.3%, 表明 MoNiCo-LDH 的引入有效优化了 Li^+ 的传输环境. 这一提升主要归因于 MoNiCo-LDH 具有丰

富的氧空位, 与 TFSI^- 发生相互作用, 从而增强锂盐的解离能力; 同时降低了 TFSI^- 阴离子的迁移性, 减少了 Li^+ 传输过程中的阴离子拖曳效应, 使得 Li^+ 具有更高的迁移自由度.

综上所述, 富含氧空位的 MoNiCo-LDH 不仅降低了PEO的结晶度, 而且增强了锂盐的解离, 有效提升了游离 Li^+ 的含量, 为优化复合固态电解质的离子电导率和锂离子迁移数提供了关键支撑.

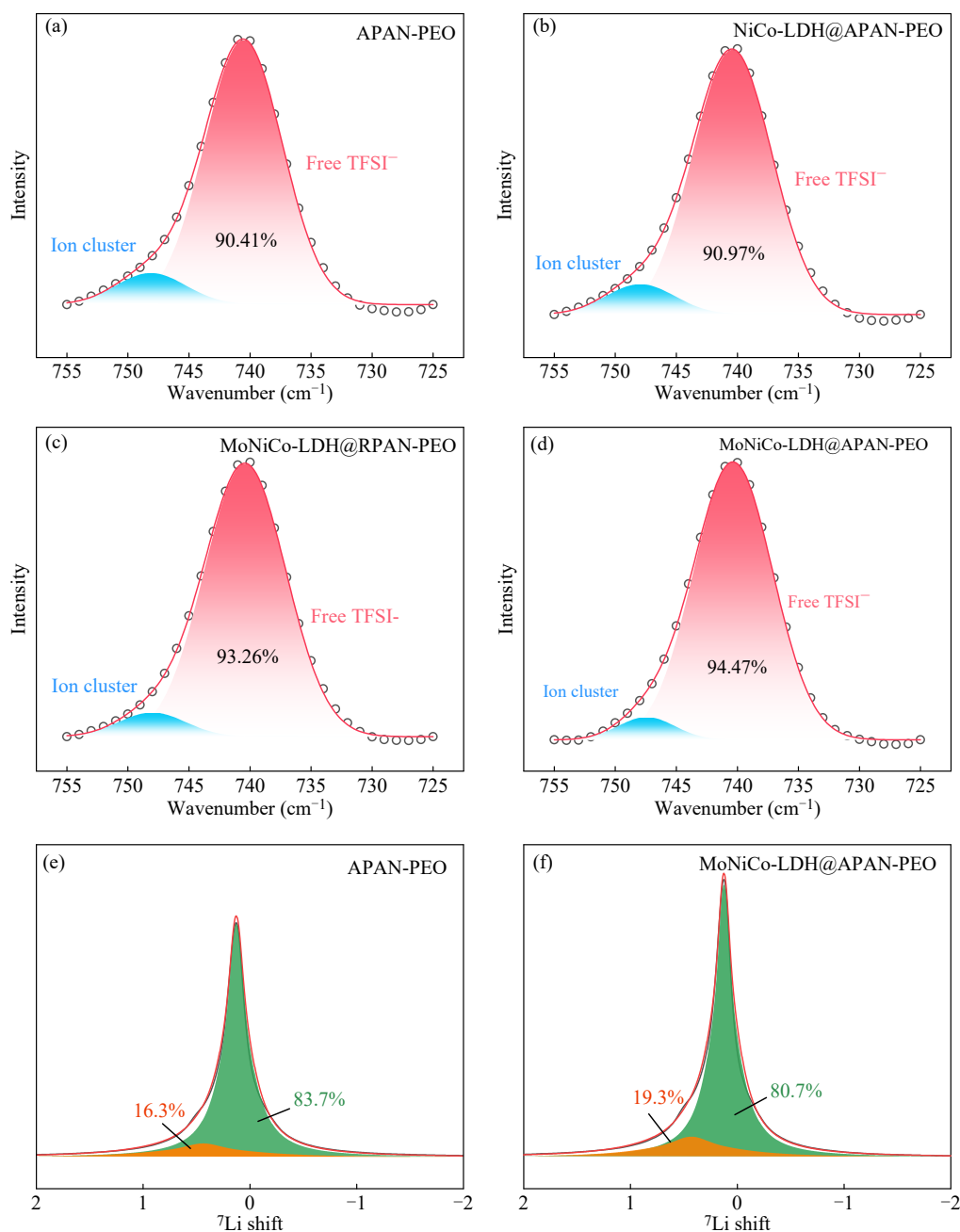


Fig. 6 (a-d) FTIR spectra of different composite solid electrolytes (CSEs) in the range of 725–755 cm^{-1} ; (e, f) ⁷Li-NMR spectra of APAN-PEO and $\text{MoNiCo-LDH@APAN-PEO}$.

2.3 MoNiCo-LDH@APAN-PEO 的电化学性能研究

为了评估不同固态电解质的离子传输能力,对比了 APAN-PEO、NiCo-LDH@APAN-PEO、MoNiCo-LDH@RPAN-PEO 和 MoNiCo-LDH@APAN-PEO 在 10~60 °C 时的离子电导率. 如图 7(a) 所示, 相比于 APAN-PEO ($0.18 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), NiCo-LDH@APAN-PEO 在 60 °C 时的离子电导率提升至 $0.25 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这主要归因于 LDH 片层结构对 Li^+ 迁移的促进作用. 然而, 由于 NiCo-LDH 本身较低的氧空位含量, 其提升幅度有限. 相比之下, MoNiCo-LDH@RPAN-PEO 的离子电导率进一步增加至 $0.40 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 表明 Mo 掺杂 LDH 由于氧空位的引入, 在一定程度上促进了 Li^+ 的传输. 值得注意的是, MoNiCo-LDH@APAN-PEO 的离子电导率达到 $0.79 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 远高于其他对比样品. 这一显著提升归因于 MoNiCo-LDH 的高氧空位含量提高了 LiTFSI 的解离度, 对 TFSI 的吸附作用加速了 Li^+ 的迁移, 而且有序结构使得锂离子的传输路径更连续, 进一步促进了离子传输. 这一作用机制与本课题组前期关于“有序结构诱导离子快速传输”的研究结果一致, 即取向纳米纤维能够通过连续通道结构有效降低离子扩散阻力并优化离子通量分布^[6]. 如图 7(b) 所示, 塔菲尔曲线分析表明, 不同电解质体系的交换电流密度存在显著差异. 其中, MoNiCo-LDH@APAN-PEO 的交换电流密度最高, 为 $0.13 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 表明其具有更快的界面反应动力学和更优的锂离子传输能力^[32-34]. 相比之下, MoNiCo-LDH@RPAN-PEO 和 NiCo-LDH@APAN-PEO 的交换电流密度分别为 0.051 和 $0.041 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 显示出一定的界面稳定性提升, 而 APAN-PEO 的交换电流密度最低, 仅为 $0.021 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 表明其界面反应较缓慢. MoNiCo-LDH@APAN-PEO 在界面调控方面的优势, 主要归因于其丰富的氧空位和优化的离子传输网络, 从而有效降低了界面阻抗, 提高了电化学性能.

锂离子迁移数(t_{Li^+})是衡量电解质离子传输能力的重要指标^[35,36]. 如图 8(a)~8(e) 所示, MoNiCo-LDH@APAN-PEO 电解质的 t_{Li^+} 高达 0.73, 明显优于 APAN-PEO (0.44)、NiCo-LDH@APAN-PEO (0.58) 和 MoNiCo-LDH@RPAN-PEO (0.63). 这一提升主要归因于 MoNiCo-LDH 结构中的氧空位

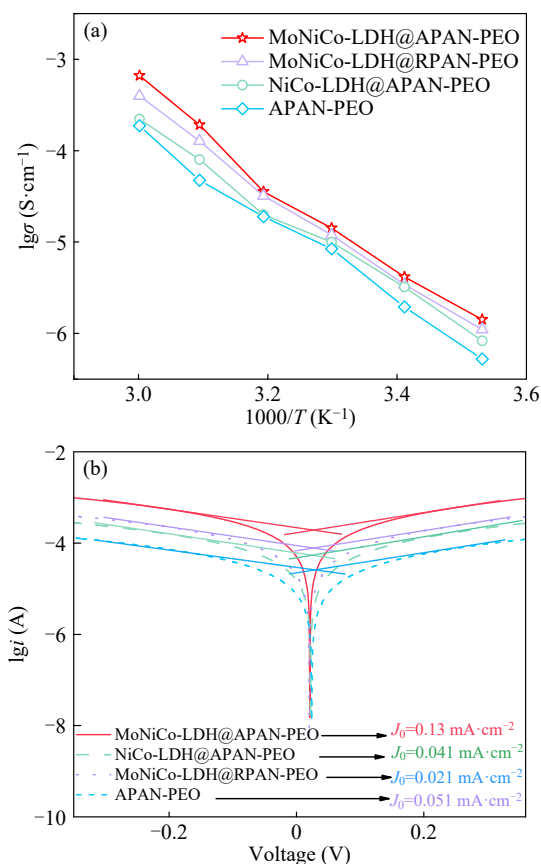


Fig. 7 (a) Ionic conductivities of different CSEs at 10–60 °C; (b) Tafel plots and exchange current density of Li||CSEs||Li based on the LSV tests at -0.35–0.35 V.

对 TFSI⁻ 阴离子的静电作用, 使锂离子在总离子电导率中的占比更高. 有序结构有助于构筑更快速的离子传输通道, 进一步提高了锂离子的定向迁移能力. LSV 的测试结果如图 8(f) 所示, APAN-PEO 在 3.8 V 附近出现了一个小的氧化峰, 这与 PEO 基体末端不稳定的羟基有关^[37-39]. NiCo-LDH@APAN-PEO 的氧化分解电压提升至 5.0 V, 这是因为 LDH 这类无机填料本身具有优异的电化学稳定性, 可以改善电解质整体的抗氧化能力. 而且, 其均匀稳定地包覆在 PAN 纤维表面(电子支持信息图 S5), 避免了与电解液的直接接触. MoNiCo-LDH@APAN-PEO 的电化学稳定窗口进一步提高至 5.2 V, 这是由于 PEO 末端羟基的孤对电子能够与氧空位附近的未配位金属位点发生 Lewis 酸碱相互作用, 从而降低末端羟基的反应活性, 进一步抑制 PEO 在高电压下的氧化分解, 显著拓宽其电化学工作窗口.

不同固态电解质的极化测试如图 9(a) 和 9(b) 所示. 结果表明, 使用 MoNiCo-LDH@APAN-PEO 的

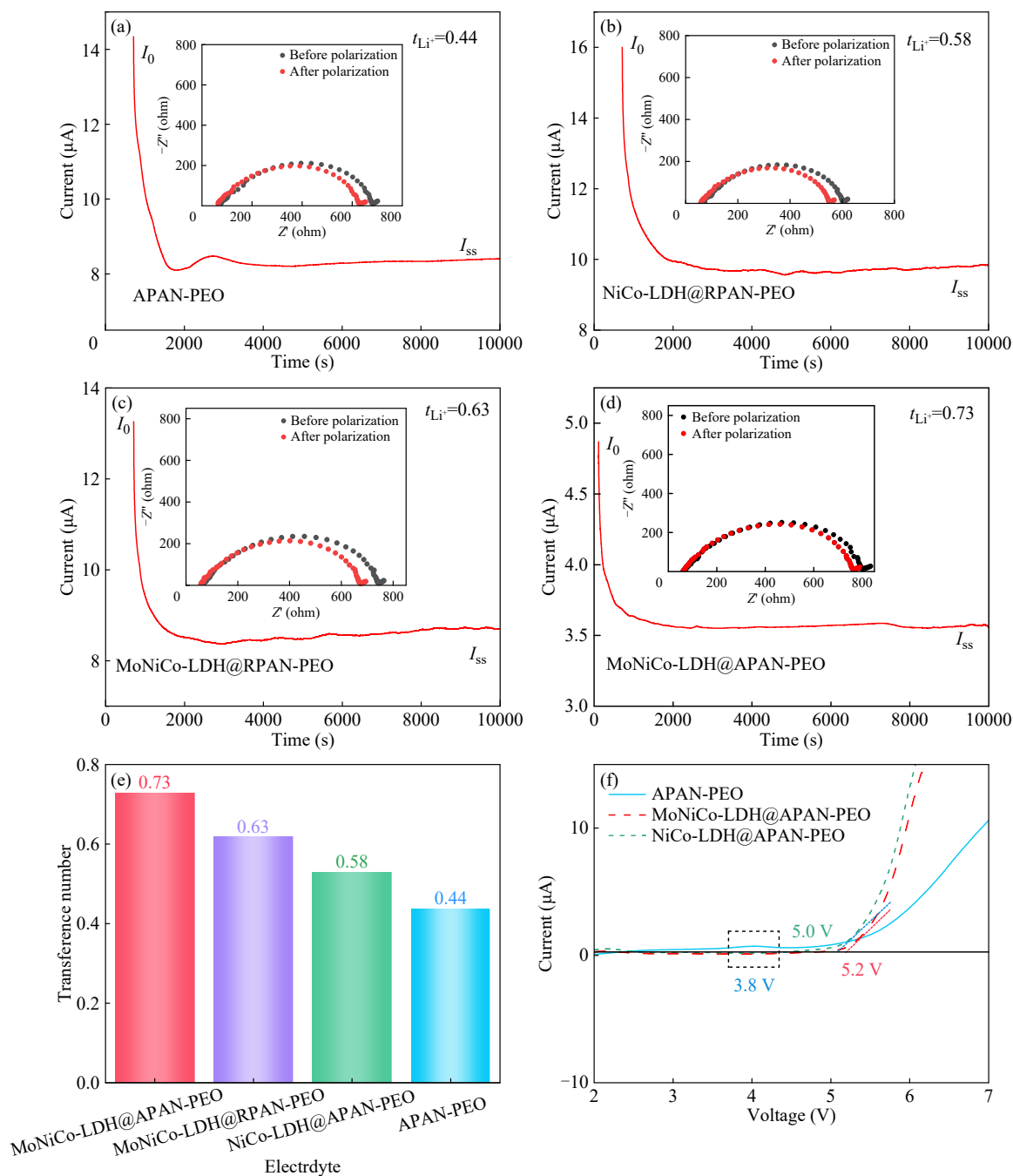


Fig. 8 (a-d) DC polarization plots of Li||CSEs||Li symmetrical cells (insets: EIS results of the cell before and after polarization); (e) Comparison of t_{Li^+} and (f) LSV curves for different electrolytes, respectively.

Li||Li 对称电池在 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $0.05 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下能够稳定运行超过 1500 h, 且过电位仅为 0.07 V. 相比之下, 使用 APAN-PEO 作为电解质组装的 Li||Li 对称电池在初始循环时过电位高达 0.8 V, 并在短时间内失效, 说明其界面稳定性较差, 这可能是由于 PAN 在较高电压下会发生分解, 尤其是在与活性较高的锂金属接触时会形成不稳定的界面层. 这种界面层会增加界面阻抗, 使锂离子传输受限, 从而导致 Li||APAN-PEO||Li 的初始过电

位较高. 以 NiCo-LDH@APAN-PEO 和 MoNiCo-LDH@RPAN-PEO 组装的 Li||Li 对称电池虽然分别可维持 950 和 900 h 的循环, 但最终仍出现短路现象, 表明界面稳定性仍有提升空间. 这一结果进一步证明了 MoNiCo-LDH@APAN-PEO 电解质在抑制锂枝晶生长、提升界面稳定性方面的优势, 使得固态锂金属电池能够长期稳定地运行.

在 0.5 C 倍率下, 对比不同电解质体系的全电池循环性能(图 9(c)). 使用 MoNiCo-LDH@APAN-

PEO 电解质的 Li||LFP 全电池表现出最佳的循环稳定性, 其初始比容量高达 $157 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 并在 200 圈循环后仍保持 89% 的容量. 相比之下, 使用 MoNiCo-LDH@RPAN-PEO 电解质的 Li||LFP 全电池容量保持率仅为 50%, 使用 NiCo-LDH@APAN-PEO 和 APAN-PEO 的保持率更低, 分别为 37% 和 26%. 这表明, 尽管 MoNiCo-LDH 具有改善界面稳定性的作用, 但如果 PAN 结构无序或未引入 Mo 掺杂, 则整体电化学性能仍然较差. 特别是 Li||APAN-PEO||LFP, 由于 SEI 层不稳定、界面阻抗增加, 导致容量快速衰减. 综合来看, MoNiCo-LDH@APAN-PEO 在提升电解质稳

定性、促进离子传输以及增强电池长循环寿命方面具有显著优势. 此外, MoNiCo-LDH@APAN-PEO 复合固态电解质的比容量-电压曲线(图 9(d))表现出较小的过电位, 说明其电极/电解质界面阻抗较低, 能够有效促进锂离子的传输. 为了凸显本工作的创新性, 与 PEO 复合电解质的相关工作进行了对比(电子支持信息表 S1), 本工作中的复合电解质在电化学性能上表现更为优异. 这是因为传统工作中的阴离子锚定策略通常依赖于表面官能团修饰或外加极性基团来增强界面作用不同, 本工作采用的则是基于氧空位的缺陷工程策略. 氧空位同时与 TFSI⁻ 阴离子和 PEO 形成相

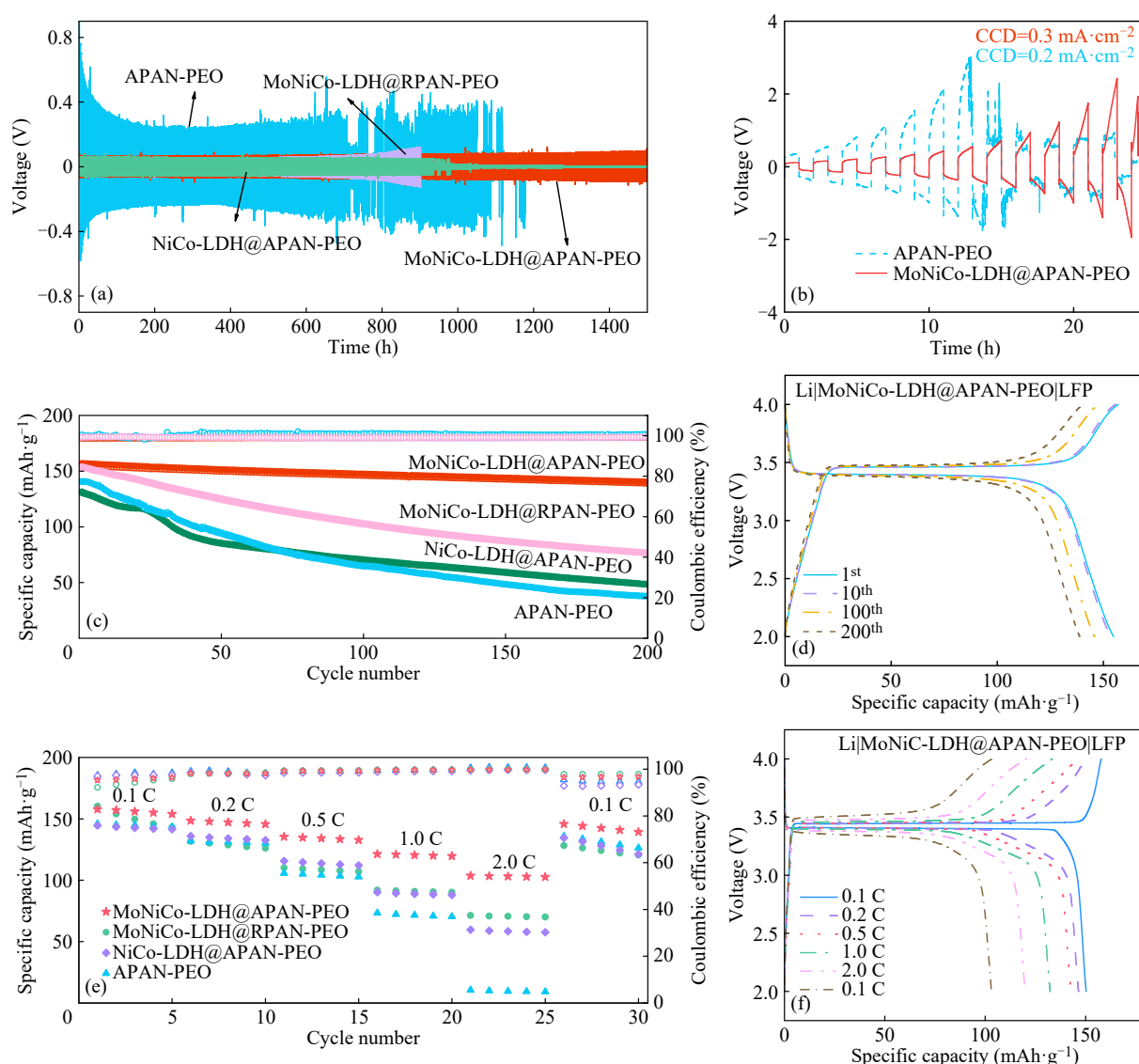


Fig. 9 Electrochemical performance of the cells coupled with different electrolytes. (a) Cycling performance of Li||Li symmetric cells; (b) CCD tests; (c) Long cycle performance of Li||LFP full cells at 0.5 C at 60 °C, and (d) corresponding charge-discharge curves at different cycles; (e) Rate performance of Li||LFP full cells, and (f) corresponding charge-discharge curves at different C-rates.

互作用, 进一步提升了离子传输性能.

进一步对比研究了不同电解质组装的全电池在不同倍率下的循环稳定性. 如图9(e)所示, MoNiCo-LDH@APAN-PEO 复合固态电解质在不同倍率下表现出优异的性能. 在2.0 C下, 仍能保持 $103 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 远优于其他对比样品, 这表明该电解质能够提供稳定的离子传输通道, 在快速充放电过程中有效降低极化. 从不同倍率下的比容量-电压曲线来看(图9(f)), 使用 MoNiCo-LDH@APAN-PEO 电解质的全电池在高倍率下仍能保持较小的过电位. 上述结果进一步印证了氧空位和有序结构的引入可以优化 MoNiCo-LDH@APAN-PEO 中的离子传输通道, 使得对应的全电池在长循环和高倍率下仍能保持较低的过电位和优异的容量保持率, 从而拓展在固态锂金属电池中的应用潜力.

3 结论

基于氧空位调控与有序结构构建的协同策

略, 成功设计并制备了 MoNiCo-LDH@APAN-PEO 复合固态电解质. 通过构建取向 PAN 纳米纤维模板并原位生长富含氧空位的 MoNiCo-LDH, 实现了无机填料在 PEO 基体中的均匀分散及连续有序网络结构构筑. 研究表明, 氧空位的引入显著增强了无机填料与 PEO 分子链之间的界面相互作用, 有效降低了聚合物电解质的结晶度, 并通过静电相互作用促进了锂盐解离、抑制了 TFSI⁻ 迁移, 从而优化了锂离子传输环境并提高了离子迁移数. 同时, 纳米纤维模板的有序结构能够进一步引导锂离子均匀迁移, 缓解局部电场集中, 进而有效抑制了锂枝晶生长. 得益于上述协同策略, 该复合电解质表现出优异的电化学性能. 综上, 本工作通过氧空位调控与有序结构构建的协同设计, 有效提升了 PEO 基复合电解质的离子传输性能与电化学稳定性, 为高性能聚合物基复合固态电解质的设计和开发提供了理论和实验依据.

REFERENCE

- 1 Cabañero Martínez, M. A.; Boaretto, N.; Naylor, A. J.; Alcaide, F.; Salian, G. D.; Palombarini, F.; Ayerbe, E.; Borrás, M.; Casas-Cabanas, M. Are polymer-based electrolytes ready for high-voltage lithium battery applications? An overview of degradation mechanisms and battery performance. *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(32), 2201264.
- 2 Li, M.; Lu, J.; Chen, Z. W.; Amine, K. 30 years of lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(33), 1800561.
- 3 Yuan, S. Y.; Ding, K.; Zeng, X. Y.; Bin, D.; Zhang, Y. J.; Dong, P.; Wang, Y. G. Advanced nonflammable organic electrolyte promises safer Li-metal batteries: from solvation structure perspectives. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(13), 2206228.
- 4 Song, Y. X.; Su, M.; Xiang, H. Y.; Kang, J. B.; Yu, W.; Peng, Z. Z.; Wang, H.; Cheng, B. W.; Deng, N. P.; Kang, W. M. PEO-based solid-state polymer electrolytes for wide-temperature solid-state lithium metal batteries. *Small*, **2025**, 21(3), 2408045.
- 5 Zhang, M. Y.; Li, M. X.; Chang, Z.; Wang, Y. F.; Gao, J.; Zhu, Y. S.; Wu, Y. P.; Huang, W. A sandwich PVDF/HEC/PVDF gel polymer electrolyte for lithium ion battery. *Electrochim. Acta*, **2017**, 245, 752–759.
- 6 贾绪平, 李晓晓, 缪月娥, 刘天西. 纳米纤维复合材料的离子传输动力学调控及其电化学应用. *高分子学报*, **2024**, 55(5), 509–531.
- 7 Huang, B.; Li, Z. H.; Zhu, Y. M.; Che, Y.; Wang, C. A. Tailored lithium metal/polymer electrolyte interface with LiTa_2PO_8 fillers in PEO-based composite electrolyte. *Rare Met.*, **2022**, 41(8), 2826–2833.
- 8 Liang, H. M.; Wang, L.; Wang, A. P.; Song, Y. Z.; Wu, Y. Z.; Yang, Y.; He, X. M. Tailoring practically accessible polymer/inorganic composite electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries: A review. *Nano Micro Lett.*, **2023**, 15(1), 42.
- 9 Kim, J. Y.; Ahn, S. H.; Kim, D. G.; Huang, Z. M.; Song, Y. S. Injection-molded PEO/MXene nanocomposite for polymer-based solid-state electrolyte. *Compos. Commun.*, **2024**, 50, 102005.
- 10 Wang, J.; Miao, Y. E. Cellulose nanocrystals-based nanocomposites for sustainable energy storage technologies: from aligned microstructures to tailored performances. *Compos. Commun.*, **2025**, 54, 102258.
- 11 Jeedi, V. R.; Ganta, K. K.; Varma, I. S. R.; Yalla, M.; Reddy, S. N.; Chary, A. S. Alumina nanofiller functionality on electrical and ion transport properties of PEO-PVdF/ KNO_3 /SN nanocomposite polymer electrolytes. *Results Chem.*, **2023**, 5, 100814.
- 12 Shim, J.; Kim, H. J.; Kim, B. G.; Kim, Y. S.; Kim, D. G.; Lee, J. C. 2D boron nitride nanoflakes as a multifunctional additive in gel polymer electrolytes for safe, long cycle life and high rate lithium metal batteries. *Energy Environ. Sci.*, **2017**, 10(9), 1911–1916.

- 13 Li, S. Y.; Wang, S. H.; Du, G. F.; Liang, J. N.; Tong, Z. M.; Cui, Y. M.; Lin, J.; Xu, X. X.; Liu, X. Z.; Zhai, T. Y.; Li, H. Q. Ultrathin inorganic-organic solid-state electrolyte reinforced by a pre-fiberized LAGP continuous skeleton. *Sci. China Mater.*, **2025**, 68(1), 199–206.
- 14 Liu, L. H.; Xu, R. B.; Tu, J. X.; Zhou, R. M.; Mo, J. S.; Yang, T. R.; Zhao, Q.; Zhang, M. X.; Zhang, D. M.; Li, M. C. Thin polymer electrolytes with 3D nanofiber skeletons enabling high-performance solid-state lithium metal batteries. *J. Phys. Chem. C*, **2025**, 129(13), 6138–6147.
- 15 Ding, Y. J.; Yan, Z. X.; Wang, G. S.; Sang, H. Q.; Xu, Z. H.; Li, W. H. Regulating the oxygen vacancy and electronic structure of NiCo layered double hydroxides by molybdenum doping for high-power hybrid supercapacitors. *Small*, **2024**, 20(8), 2306382.
- 16 Wang, M. H.; Tian, L. Y.; Cao, Y.; Su, Z.; Zhang, W. Y.; Yi, S.; Zhang, Y. Y.; Niu, B.; Long, D. H. Surface positive-charged modification of inorganic fillers to optimize lithium ion conductive pathways in composite polymer electrolytes for lithium-metal batteries. *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 630, 634–644.
- 17 Xiong, W.; Huang, T.; Feng, Y. Q.; Ye, X.; Li, X. Y.; Liang, J. N.; Ye, S. H.; Ren, X. Z.; Li, Y. L.; Zhang, Q. L.; Liu, J. H. Rapid ionic conductivity of ternary composite electrolytes for superior solid-state batteries with high-rate performance and long cycle life operated at room temperature. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(34), 18338–18348.
- 18 Xiang, H. Y.; Deng, N. P.; Gao, L.; Cheng, B. W.; Kang, W. M. Janus nanofibers with multiple Li^+ transport channels and outstanding thermal stability for all-solid-state composite polymer electrolytes. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(26), 16022–16033.
- 19 Huang, Z. H.; Sun, F. F.; Yuan, Z. Y.; Sun, W. P.; Jia, B. H.; Li, H.; Li, H.; Ma, T. Y. An electro-activated bimetallic zinc-nickel hydroxide cathode for supercapacitor with super-long 140,000 cycle durability. *Nano Energy*, **2021**, 82, 105727.
- 20 Li, R. X.; Chen, S.; Wang, B. B.; Wang, X. D.; Hu, X. Y.; Albiol, S. E.; Gallego, C. F.; Shen, H.; Luo, C. H.; Peng, H.; Lin, H. C. CuO/M(OH)_2 ($\text{M}=\text{Mg, Ca}$) heterostructures with *in-situ* oxygen vacancies enable room-temperature ultrahigh triethylamine sensing. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 521, 167104.
- 21 Liu, X. X.; Chen, J. T.; Lan, D.; Hu, J. H.; Zhang, S. Y.; Lv, Q. Y.; Xiu, L. H.; Yu, W. Z.; Liu, D.; Wu, G. L. Synergistic polarization effect of selenium-deficient quantum dots integrated carbon nanotubes for superior electromagnetic wave absorption. *Compos. Commun.*, **2025**, 56, 102390.
- 22 Pei, S. W.; Liu, F. F.; Li, Z.; Ma, L. R.; Abdiryim, T.; Xu, F.; You, J. G.; Tan, Y.; Liu, X. Bimetallic cobalt-iron metal organic framework loaded chitosan cryogel for rapid activation of peroxymonosulfate to degrade tetracycline. *J. Colloid Interface Sci.*, **2026**, 703, 139059.
- 23 Zhao, Y. F.; Zhang, X.; Jia, X. D.; Waterhouse, G. I. N.; Shi, R.; Zhang, X. R.; Zhan, F.; Tao, Y.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; O'Hare, D.; Zhang, T. R. Sub-3 nm ultrafine monolayer layered double hydroxide nanosheets for electrochemical water oxidation. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(18), 1703585.
- 24 Wang, Y. Q.; Huang, R. W.; Chen, Z. J.; Yu, Y. W.; Zhu, Z. Y.; Liu, F.; Zhang, Y. Y.; Li, X. Enhancing ionic conductivity and expanding the electrochemical window in polymer electrolytes *via* ferroelectric-metal-organic-frameworks to manipulate charge spatial distribution. *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, 685, 437–448.
- 25 Sun, H. B.; Yang, Z. J.; Ghosh, R.; Hwang, S.; Hu, A. Y.; Zhang, Y. X.; Liu, J.; Sun, C. J.; Sainio, S.; Nordlund, D.; Xiao, X. H.; Lin, F. Thermal processing to modulate surface chemistry and bulk charge distribution in nickel-rich layered lithium positive electrodes. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 1478.
- 26 Shi, P. R.; Ma, J. B.; Huang, Y. F.; Fu, W. B.; Li, S.; Wang, S. W.; Zhang, D. F.; He, Y. B.; Kang, F. Y. A thin and high-strength composite polymer solid-state electrolyte with a highly efficient and uniform ion-transport network. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(25), 14344–14351.
- 27 Wu, F.; Chen, N.; Chen, R. J.; Wang, L. L.; Li, L. Organically modified silica-supported ionogels electrolyte for high temperature lithium-ion batteries. *Nano Energy*, **2017**, 31, 9–18.
- 28 Zhang, D. C.; Liu, Y. X.; Sun, Z. Y.; Liu, Z. B.; Xu, X. J.; Xi, L.; Ji, S. M.; Zhu, M.; Liu, J. Eutectic-based polymer electrolyte with the enhanced lithium salt dissociation for high-performance lithium metal batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(44), e202310006.
- 29 Zhang, J. X.; Yu, W.; Song, Y. X.; Feng, X. F.; Duan, W. W.; Zhang, F.; Liu, C. W.; Deng, N. P.; Jia, Y. L.; Kang, W. M. A review of strategies for promoting rapid dissociation of lithium salts from multiple perspectives for solid state electrolytes. *Energy Storage Mater.*, **2025**, 81, 104513.

- 30 Zhang, D. C.; Liu, Y. X.; Li, D. D.; Li, S. M.; Xiong, Q.; Huang, Z. D.; Wang, S. X.; Hong, H.; Zhu, J. X.; Zhi, C. Y. Modulating salt dissociation and solvent immobilization through dipole interactions in polymer electrolytes for lithium metal batteries. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(8), e12960.
- 31 Xiang, H. Y.; Gao, L.; Shi, D. J.; Jiao, L.; Cheng, B. W.; Deng, N. P.; Li, G.; Kang, W. M. Fast ion conductor nanofibers and aramid nanofibers with hydrogen bonds synergistically enhanced composite solid electrolytes. *Adv. Fiber Mater.*, **2024**, 6(3), 883–899.
- 32 Wang, H. Y.; Zhang, Y. H.; Lu, K. R.; Han, Y. X.; Li, D. Y.; Chuai, J. M.; Lu, J. H.; Gu, H. F.; Luo, J. T.; Shi, F. N.; Wang, P. F. A high-performance PEO-based composite solid electrolyte *via* facile hot-pressing for high-voltage lithium metal batteries. *Mater. Today Energy*, **2026**, 57, 102243.
- 33 Wen, Y. C.; Qi, H. K.; Ding, J. Y.; Liu, M. N.; Liu, J.; Liu, Y. X.; Li, Q. Y.; Hu, R. Z. Multifunctional covalent organic framework electrolyte with bidirectional interfacial engineering for PEO-based solid-state batteries. *Small*, **2026**, 22(14), e13333.
- 34 Cao, Y. K.; Liu, Y. Y.; Cheng, L. Y.; Han, L. F.; Kan, Y. C.; Hu, Y. Non-flammable, ultra-thin, high-performance PEO-based polymer electrolyte for lithium metal batteries. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 524, 169042.
- 35 Dhatarwal, P.; Choudhary, S.; Sengwa, R. J. Electrochemical performance of Li⁺-ion conducting solid polymer electrolytes based on PEO-PMMA blend matrix incorporated with various inorganic nanoparticles for the lithium ion batteries. *Compos. Commun.*, **2018**, 10, 11–17.
- 36 Song, X.; Ma, K.; Wang, H.; Wang, J.; Chen, J. W.; Zheng, Z. M.; Zhang, J. M. Enhancing Li⁺ transfer efficiency and strength of PEO-based composite solid electrolyte for long stable cycling of all-solid-state lithium metal batteries. *Compos. Commun.*, **2024**, 50, 102013.
- 37 Xu, S. J.; Sun, Z. H.; Sun, C. G.; Li, F.; Chen, K.; Zhang, Z. H.; Hou, G. J.; Cheng, H. M.; Li, F. Homogeneous and fast ion conduction of PEO-based solid-state electrolyte at low temperature. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(51), 2007172.
- 38 Usta, S.; Çelik, M.; Çetinkaya, T. Enhancement of the stability window of PEO for high voltage all-solid-state lithium batteries. *J. Power Sources*, **2023**, 580, 233404.
- 39 Hei, Z. H.; Wu, S. P.; Zheng, H. P.; Liu, H. Z.; Duan, H. N. Increasing the electrochemical stability window for polyethylene-oxide-based solid polymer electrolytes by understanding the affecting factors. *Solid State Ion.*, **2022**, 375, 115837.

Research Article

Oxygen-vacancy-rich Aligned Nanofibers Enhancing Ion Transport in Polymer Composite Solid Electrolytes

Ke-ding Chen^{1†}, Fei Wang^{1†}, Yue-e Miao^{1*}, Tian-xi Liu^{1,2*}

⁽¹⁾State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620

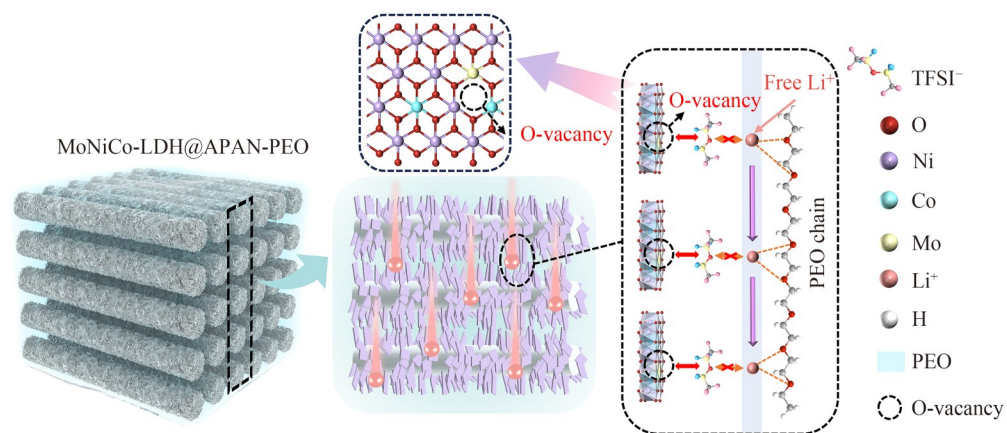
⁽²⁾The Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Poly(ethylene oxide) (PEO)-based composite solid electrolytes (CSEs) have attracted considerable attention owing to their excellent flexibility and interfacial compatibility. However, their practical application is limited by the poor dispersion of inorganic fillers and weak organic-inorganic interfacial interactions, which lead to severely impeded ion transport. Herein, we proposed a synergistic design strategy based on oxygen-vacancy-rich aligned nanofibers to construct continuous directional ion transport pathways and enhance organic-inorganic interfacial interactions. This resulting CSE delivered a high ionic conductivity of 0.79 mS·cm⁻¹ at 60 °C, a Li⁺ transference number of 0.74, and a wide electrochemical window of 5.2 V. Moreover, the Li symmetric cell demonstrated excellent cycling stability with 1500 h at 0.5 mA·cm⁻², while the LFP cell retained 89% capacity retention after 200 cycles.

[†] These authors contributed equally to this work.

* Corresponding authors: Yue-e Miao, E-mail: yuee_miao@dhu.edu.cn

Tian-xi Liu, E-mail: txliu@jiangnan.edu.cn



Keywords Polymer-based composite solid electrolytes; Aligned nanofibers; Oxygen vacancies; Interfacial regulation; Lithium-ion transport