

研究报告

两亲聚合物锂盐改性锂电池隔膜的制备及性能

徐艳艳, 赵自豪, 王刘建, 朱子然, 潘乐亦,
黄政, 张宇杰, 朱立恒, 朱宝库*

(浙江大学 高分子科学与工程学系, 膜与水处理技术教育部工程研究中心,
功能高分子国际研究中心, 杭州 310058)

摘要: 聚烯烃隔膜是锂离子电池(LIB)的关键材料, 电解液相容性差、热稳定性低及孔径不均匀是聚烯烃隔膜存在的主要问题。隔膜涂覆改性是解决这些问题的主要方法。为了得到高效、环保、低成本的聚烯烃隔膜涂层新材料, 本研究设计合成了一种水相分散的两亲聚酯聚合物纳米粒子锂盐(APNL), 并通过水相涂覆法将 APNL 沉积到聚丙烯(PP)隔膜的表面, 制备了两亲聚合物锂盐改性隔膜(APNL@PP)。研究发现, APNL 提高了隔膜的锂离子电导率, 改善了隔膜与电极界面的相容性, 有效降低界面处锂离子的传输阻力, 促进锂离子在锂负极表面的均匀沉积, 抑制锂枝晶的生长。由 APNL@PP-1 隔膜组装的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 模型的电池, 1 C 下循环 200 圈后容量保留率为 80.0%; 组装的 NCM811/Li 电池, 1 C 下循环 50 圈后容量保留率在 94.76%, 均显著高于未改性的隔膜, 表明 APNL@PP 隔膜提高了电池的循环稳定性。

关键词: 两亲聚酯纳米粒子; 聚合物锂盐; 隔膜; 锂电池; 锂枝晶

中图分类号: TQ028; TM912 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0001-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.001

目前, 锂离子电池(LIB)作为一种重要的储能器件已被广泛应用于便携式电子设备、电动汽车等领域^[1-2]。多孔隔膜在锂离子电池中起到隔离正极和负极、防止电池短路、隔绝电池正负极间的电子传导的作用, 并在与液态有机电解液组合使用时提供锂离子传输通道^[3-4]。在原理上, 许多多孔膜可用于锂离子电池的隔膜, 并且具有良好的性能。其中, 聚烯烃类隔膜如聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)多孔膜, 由于低成本、高强度、易成型的特点, 已经实现大规模制备和应用。然而, 纯的聚烯烃隔膜在满足高性能

动力锂电池的使用要求方面仍然存在许多问题。首先, 聚烯烃是一种非极性的材料, 这导致隔膜与电解液的相容性较差, 使得锂离子在隔膜中传输受阻, 同时也导致界面阻抗升高, 电池内阻增加, 不利于电池在高倍率下充放电, 并且容易造成电池发热, 引发安全隐患^[5]。其次, 由于聚烯烃隔膜具有较低的熔点和较差的耐温性, 电池发热时, 隔膜熔融会导致电池短路和安全隐患^[6]。再次, 无论是湿法还是干法工艺制备的聚烯烃隔膜, 都不可避免地存在孔径分布不均匀和孔缺陷等问题。这会导致锂离子传输不均

收稿日期: 2025-06-17; 修改稿收到日期: 2025-12-19

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LD22E030006)

第一作者简介: 徐艳艳(1999-), 女, 浙江丽水人, 硕士研究生, 主要从事锂金属电池用隔膜材料研究。* 通讯作者, E-mail: zhubk@zju.edu.cn

引用本文: 徐艳艳, 赵自豪, 王刘建, 等. 两亲聚合物锂盐改性锂电池隔膜的制备及性能[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 1-10, 36.

Citation: Xu Y Y, Zhao Z H, Wang L J, *et al.* Preparation and performance of composite separators containing amphiphilic polymer lithium salt for lithium batteries[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(1): 1-10, 36.

匀,产生局部高电流密度,导致不均匀的锂成核以及锂枝晶的形成^[7-8]。锂枝晶不断生长后会刺穿隔膜,造成电池内部短路^[9],若锂枝晶脱落可能形成“死锂”,导致电池库仑效率的降低和不可逆的容量损失^[10]。最后,电池工作过程中锂负极表面会形成固体电解质层(SEI),不可逆地消耗电解质^[11-12]。不均匀的锂沉积过程会造成 SEI 层下应力分布不均,应力累积到一定程度时会导致 SEI 层破裂,破裂处新鲜暴露的锂金属会加剧电解液的消耗,进而逐渐降低电池的循环稳定性^[13]。

在隔膜表面涂覆无机、有机材料的涂层是解决上述聚烯烃类隔膜存在问题和提高电池性能的有效方法^[14]。如在隔膜表面涂覆 SiO₂^[15]、Al₂O₃^[16]、类金刚石碳^[17]等无机材料增强隔膜的机械强度,提供有效的物理屏障,抑制锂枝晶生长,同时提高隔膜的耐高温性。利用二维材料^[18]、粒子^[19]、纤维^[20]等多种形态的涂层调控隔膜孔结构,制备具有有序孔结构和窄孔径分布的功能性隔膜,实现电池长期稳定循环。在隔膜上修饰含有亲锂官能团的聚合物^[21-25],减小锂离子传输阻力,提供与锂离子作用的位点,促进锂离子在锂负极表面均匀沉积,抑制锂枝晶的生成。

在前期研究基础上^[25],为了研制高性能、低成本、环保型的涂层和高效的涂层改性技术,进一步设计合成了含羧基锂的两亲聚酯聚合物纳米粒子(APNL),研究了水相介质涂覆法制备 APNL 改性 PP 隔膜的方法。APNL 能够通过简单的乳液聚合制备,适合大规模生产。并且 APNL 中的极性基团能够改善隔膜对电解液的亲和性,同时,APNL 中的含氧官能团能够促使锂离子去溶剂化,减小锂离子的传输阻力。APNL 有助于形成均匀且紧密的隔膜/电解液-电极界面,提高锂离子传输的均匀性,抑制锂枝晶的形成。

1 实验

1.1 实验试剂与原料

甲基丙烯酸(MAA, >99.0%),甲基丙烯酸甲酯(MMA, >99.0%),丙烯酸丁酯(BA, >99.0%),过硫酸铵(APS, >98%),碳酸锂(Li₂CO₃, >98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙醇(EtOH),国药集团化学试剂有限公司;电解液,1 mol/L LiPF₆/[EC(碳酸乙烯酯)/DEC(碳酸二乙酯)/DMC(碳酸二甲酯),体积比 1:1:1],LiFePO₄ 正极片(面密度 11.5 mg/cm²),NCM811 极片,锂片,

电池级,深圳市科晶智达科技有限公司;聚丙烯(PP)隔膜,深圳中兴新材技术股份有限公司。

1.2 APNL 改性隔膜的制备

通过乳液聚合法合成聚(甲基丙烯酸锂-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯)纳米粒子(APNL)的过程如下:首先,在 250 mL 三口烧瓶中加入去离子水、MAA,并加入 Li₂CO₃ 充分反应。再按照质量比 $m(\text{MAA}):m(\text{MMA}):m(\text{BA}) = 1:2:2$ [$n(\text{MAA}):n(\text{MMA}):n(\text{BA}) = 1:1.72:1.34$],依次在溶液中加入 MMA 和 BA,并将引发剂 APS 加入溶液中。随后,通入氮气,在 75 °C 下反应 10 h。反应结束冷却至室温后,即得到了高浓度的荷电两亲聚合物纳米粒子乳液。随后,依次缓慢加入等质量比的去离子水和无水乙醇,配制成浓度为 0.1%(质量分数)的荷电两亲聚合物纳米粒子乳液。

将 PP 隔膜清洗晾干后,在隔膜一侧涂覆 APNL 分散液(分散介质为水:乙醇=1:1,质量比),并平铺于真空烘箱中,在 50 °C 下烘干 24 h 后得到单面改性的隔膜(APNL@PP)。通过控制 APNL 分散液的涂覆量,得到 APNL 负载量分别为 0.2 mg/cm²、0.4 mg/cm² 和 0.6 mg/cm² 的改性隔膜,依次命名为 APNL@PP-1、APNL@PP-2 和 APNL@PP-3。

1.3 性能测试和表征

APNL 及其改性隔膜的化学成分由傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS20,美国)、核磁共振氢谱(Avance III 400 MHz,德国)和 X 射线光电子能谱(PHI 5000C ESCA System,美国)表征;APNL 的微观形貌采用透射电子显微镜(JEM-1230,日本)进行表征;APNL 的粒径和 Zeta 电位采用动态光散射法(DLS)进行测试。采用核磁共振锂谱(BRUKER, Avance III 400 MHz,德国)表征 APNL 去溶剂化的能力。测试过程如下:将 APNL 分散在含有 1 mol/L LiPF₆ 的 EC/DMC/DEC(体积比为 1:1:1)混合溶液中,测试⁷Li 核磁共振谱图,观察化学位移变化。APNL 的分子量及分子量分布通过凝胶渗透色谱仪(Waters 1515/2414,美国)测定,测试温度 35 °C,THF(四氢呋喃)作为色谱柱淋洗液,淋洗速度为 1.0 mL/min。

隔膜的电解液亲和性通过接触角分析仪(Theta Flex,瑞典)进行测试;隔膜的表面及断面形貌由场发射扫描电镜(Hitachi S4800,日本)表征。

隔膜的热性能通过热重分析仪(TGA55,美国)

和差示扫描量热仪(DSC25,美国)表征。在氮气气氛下测试,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。隔膜的热尺寸稳定性的测试过程如下:将不同隔膜分别放置于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中 2 h 和 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中 1 h ,并通过式(1)计算隔膜纵向和横向收缩率 $T(\%)$ 。

$$T = \frac{L_1}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: T 为隔膜的热收缩率, $\%$; L_0 和 L_1 分别代表隔膜热处理前后的尺寸, mm 。

隔膜的电化学性能使用电化学工作站(CHI 660C,中国)进行测试。隔膜的电化学稳定性采用线性扫描伏安法(LSV),并通过组装不锈钢片(SS)/隔膜(Separator)/锂(Li)半电池测定,设定扫描速度为 $10\text{ mV}/\text{s}$,扫描电压区间为 $1.0\sim 7.0\text{ V}$ 。隔膜的界面电阻通过交流阻抗(EIS)法测定,设置测试频率范围为 $1\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$ 。隔膜的离子电导率采用SS/Separator/SS阻塞型电池测定,并通过式(2)计算:

$$\sigma = \frac{L}{R_b \times A} \quad (2)$$

式中: σ 为样品的离子电导率, S/cm ; A 为样品与不锈钢片接触的有效面积, cm^2 ; R_b 为样品的本体电阻, Ω ; L 为样品的有效厚度, cm 。

隔膜的锂离子迁移数(t_+)由计时电流法(CA)测定,测试时组装Li/Separator/Li电池,同时测试极化前后隔膜的界面阻抗,根据式(3)计算:

$$t_+ = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (3)$$

式中: t_+ 为锂离子迁移数; ΔV 为极化电压, V ; R_0 和 R_s 分别是极化前后的界面电阻, Ω ; I_0 和 I_s 分别是初始电流和稳态电流, A 。

隔膜与锂负极的界面相容性通过组装Li/Separator/Li CR 2025型扣式电池,并在 $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度和 $1\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 的容量下进行恒流充/放电测试。

全电池的测试以磷酸铁锂(LFP)/锂(Li)电池为模型,电池组装及测试过程如下:以LFP极片为正极,锂箔为负极,在充满高纯氩气(水含量 $<0.1\text{ mg}/\text{kg}$,氧含量 $<0.1\text{ mg}/\text{kg}$)的手套箱中组装CR 2025型扣式电池(LiFePO₄/Separator/Li),组装完成后静置 24 h 测试。电池的循环性能和倍率性能由Land系统(Neware, CT-3008,中国)测试。测试长期循环性能时,在 0.05 C 的电流密度下活化

3圈后,以 1 C ($1\text{ C} = 170\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)的电流密度进行恒流充放电测试,电压范围为 $2.75\sim 4.2\text{ V}$ (vs. Li/Li⁺)。测试倍率性能时,以相同条件活化后,按照 0.1 C 、 0.2 C 、 0.5 C 、 1.0 C 、 2.0 C 、 3.0 C 、 4.0 C 和 0.1 C 的电流密度进行恒流充放电测试,各电流密度下循环5圈。LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811)/Li电池的组装过程及测试过程如下:NCM811极片为正极,Li为负极,组装成扣式电池,静置 24 h 后测试,设置电压范围为 $2.8\sim 4.3\text{ V}$,电流密度为 1 C ($1\text{ C} = 200\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)。

2 结果与讨论

2.1 APNL的表征

APNL共聚物的分子结构通过¹H-NMR和XPS确定。如图1(a)所示,¹H-NMR光谱化学位移为 3.98 处的峰是BA结构单元中与氧相连的CH₂质子吸收峰,位于 0.90 处的峰是BA结构单元中CH₃的质子峰。位于 3.65 处的峰为MMA单元中的CH₃质子峰。在 12 附近未出现羧基氢的特征峰,说明羧基氢已被置换成羧基锂。通过 3.98 和 3.65 两处的峰面积之比,得出MMA和BA结构单元的物质之比为 $1:0.47$ 。如图1(b)所示,通过XPS测得APNL共聚物碳氧原子数之比为 $2.71:1$,结合核磁的结果计算得到MAA、MMA、BA结构单元的物质之比为 $1:4.40:2.07$,MAA、MMA、BA三种单体的投料物质之比为 $1:1.72:1.34$ 。在共聚物中MAA单元减少,这是由于MAA亲水性较强,乳液聚合过程中倾向于在水相自聚,部分MAA单体未参与共聚反应。

图1(c)为APNL的FTIR谱图, 1729 cm^{-1} 处C=O的伸缩振动峰, 1242 cm^{-1} 和 1063 cm^{-1} 处C-O-C的不对称和对称伸缩振动峰, 1160 cm^{-1} 处C-O对称伸缩振动峰,证明了APNL中羧基和酯基官能团的存在。 1569 cm^{-1} 处O=C-O-Li的反对称伸缩振动峰说明了羧基锂的存在。图1(d)显示APNL的数均分子量为 57370 ,多分散性指数为 1.47 。如图1(e)所示,羧基官能团的存在使得APNL的电位为 -69.94 mV ,呈现明显荷负电的状态。图1(f)为粒径分布图,表明APNL粒径在 $100\sim 300\text{ nm}$ 之间,最可几粒径在 172 nm 左右,略大于TEM测试(图2)的干态粒子的粒径($140\sim 160\text{ nm}$),说明粒子在水相中处于溶胀的状态。

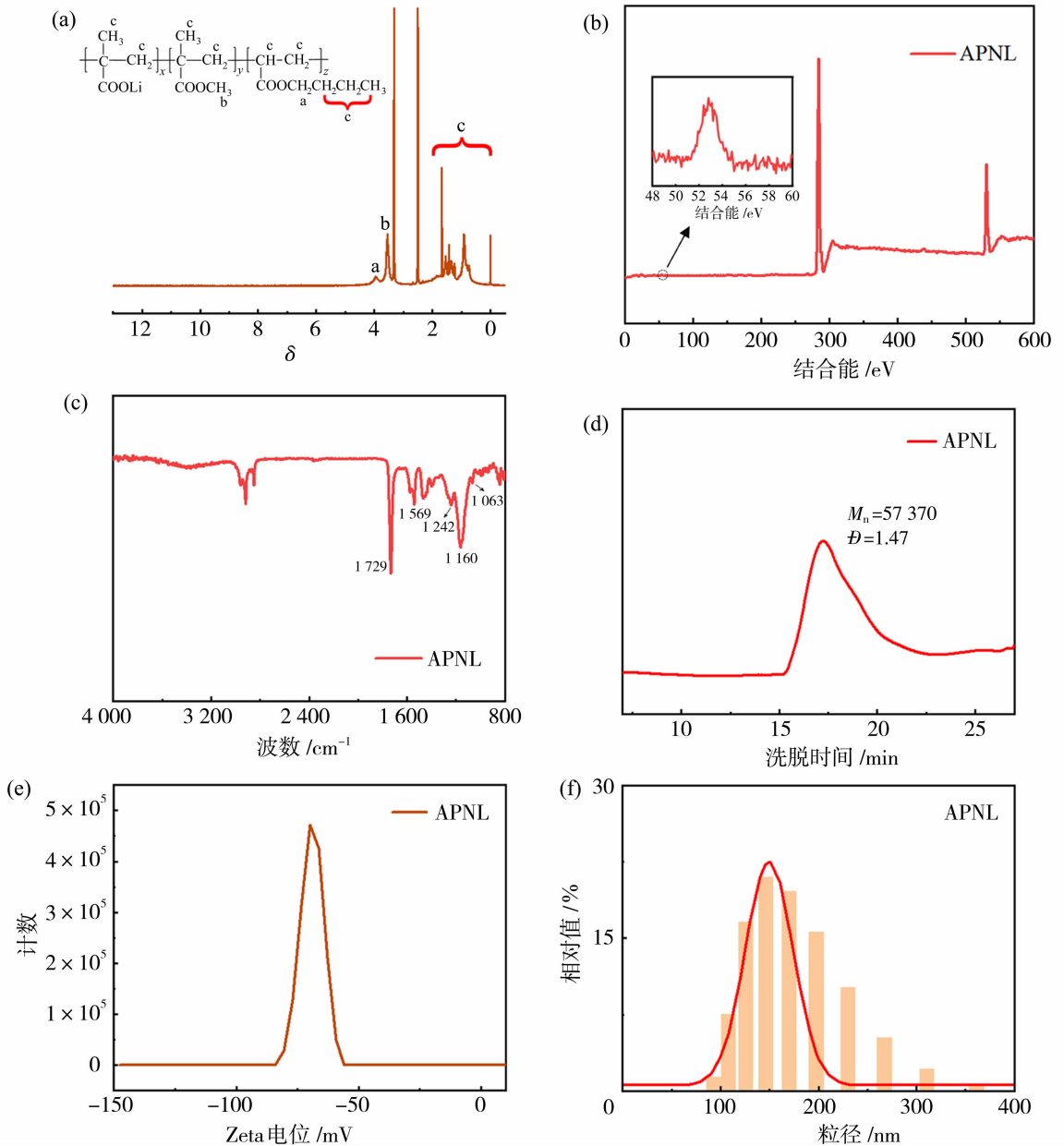


图 1 APNL 的核磁共振图(a); APNL 的 XPS 图(b); APNL 的红外谱图(c); APNL 的分子量分布图(d); APNL 的 Zeta 电位(e); APNL 的粒径分布(f)

Fig. 1 ^1H -NMR spectra of APNL (a); XPS spectra of APNL (b); FT-IR spectra of APNL (c); molecular weight distribution of APNL (d); Zeta potential of APNL (e); size distribution of APNL (f)

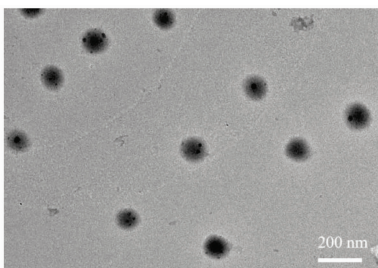


图 2 APNL 的 TEM 图像
Fig. 2 TEM image of APNL

2.2 APNL@PP 隔膜的组成、结构及基本性质

2.2.1 隔膜的表面化学组成及形貌

通过 ATR-FTIR 对 PP 隔膜以及改性隔膜的表面化学组成进行表征。如图 3 所示,从 PP 的谱图中可观察到在 2952 cm^{-1} 、 2868 cm^{-1} 、 1376 cm^{-1} 处甲基的特征峰和 2920 cm^{-1} 、 2838 cm^{-1} 、 1460 cm^{-1} 处亚甲基的特征峰。与 PP 隔膜相比,改性后的隔膜在 1729 cm^{-1} 、 1562 cm^{-1} 、 1242 cm^{-1}

和 $1\ 063\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的特征峰,与 APNL 的红外特征峰一致。以上结果说明 APNL 成功负载到 PP 隔膜上。隔膜改性前后的表面及断面形貌通过 SEM 表征。如图 4(a4)所示,PP 隔膜具有典型的狭缝孔结构(长约 $450\ \text{nm}$,宽约 $100\ \text{nm}$),为典型的干法拉伸制备的膜孔结构。APNL 改性后,狭缝孔形貌消失,出现致密的 APNL 改性层,说明 APNL 被成功涂覆到隔膜表面。随着 APNL 负载量的增加,涂层表面形貌未出现明显变化,说明当负载量为 $0.2\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 时,已能制备覆盖 PP 隔膜表面的涂层。不同负载量隔膜断面形貌如图 4(b1)~4(b4)所示。随着 APNL 负载量的增加,改性层厚度不断增加,分别为 $0.9\ \mu\text{m}$ 、 $1.7\ \mu\text{m}$ 和 $2.9\ \mu\text{m}$ 。

2.2.2 隔膜的电解液亲和性

隔膜的电解液亲和性通过电解液接触角表征。如图 5 所示,原始 PP 隔膜电解液接触角较大,为 45.3° 。APNL@PP 隔膜的电解液接触角下降至 35°

以下,隔膜与电解液的亲和性显著增加,原因是 APNL 涂层中的羧酸基团、酯基基团等极性基团具有更好的电解液亲和作用,这种作用对降低隔膜-电极间界面电阻具有重要意义。

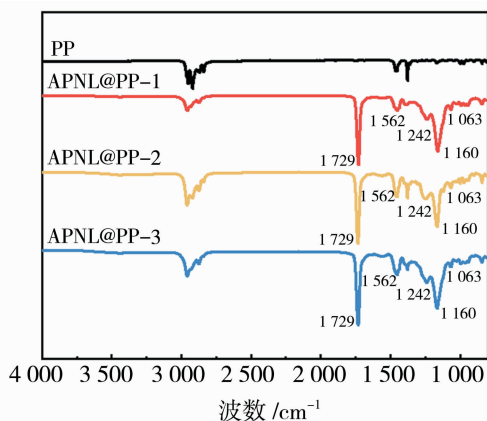


图 3 PP 隔膜、APNL@PP 隔膜的红外谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of PP separator and APNL@PP separators

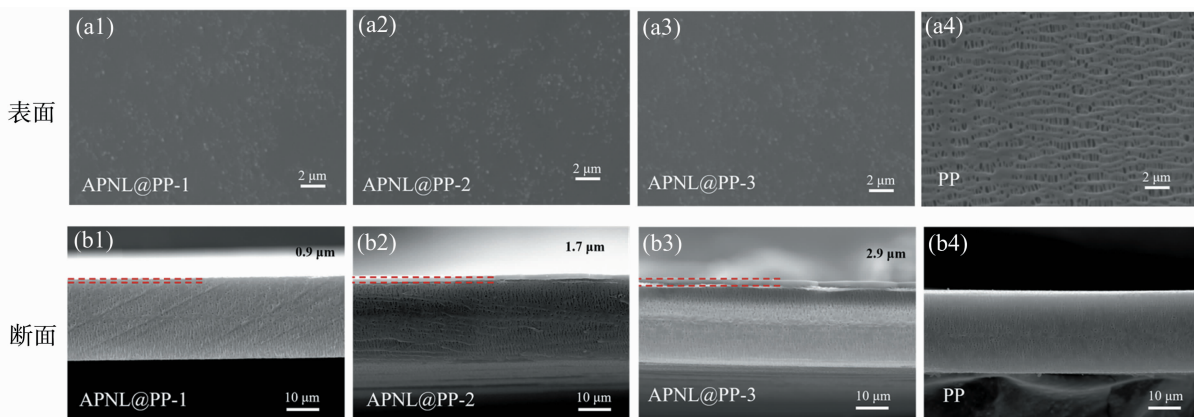


图 4 隔膜表面形貌[(a1)~(a4)]和隔膜断面形貌[(b1)~(b4)]SEM 图

Fig. 4 SEM images for the surface [(a1)~(a4)] and the cross-section [(b1)~(b4)] of different separators

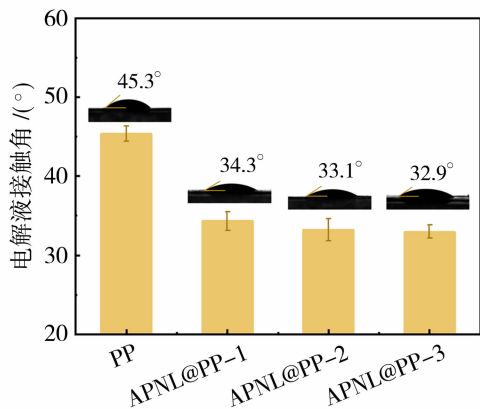


图 5 隔膜的电解液接触角

Fig. 5 Electrolyte contact angles of different separators

2.2.3 隔膜的热稳定性

隔膜的热稳定性是表征隔膜性能的一个重要指标。图 6(a)显示 PP 隔膜的熔点在 $161.3\ ^\circ\text{C}$ 左右, APNL@PP 隔膜并未提前出现熔融现象。由图 6(b)可知,PP 隔膜在 $276.5\ ^\circ\text{C}$ 时开始发生热分解,在 $421.4\ ^\circ\text{C}$ 附近分解完全。APNL@PP 隔膜开始分解的温度提高至 $301.2\ ^\circ\text{C}$,在 $460\ ^\circ\text{C}$ 附近完全分解。不同隔膜的热收缩情况如表 1 所示。 $90\ ^\circ\text{C}$ 、 $120\ ^\circ\text{C}$ 下,APNL@PP 隔膜纵向和横向的收缩率比于 PP 隔膜均有明显降低,表明 APNL 改性层可以提高隔膜的耐高温性。PP 隔膜为单轴拉伸膜,受热过程中由于隔膜纵向和横向应力分布不均匀导致尺寸

易发生变化,而 APNL 涂层能够均匀附着在隔膜表面,在隔膜受热收缩时提供张力,从而抑制隔膜收缩。

2.3 APNL@PP 隔膜的电化学性能

2.3.1 APNL@PP 隔膜的电化学稳定性

隔膜的电化学稳定性是电池安全使用的重要参数。PP 及 APNL@PP 隔膜的线性扫描伏安法

(LSV)测试结果如图 7(a)所示。在 4.8 V 电压以下,PP 及 APNL@PP 隔膜的电流密度都维持在较小的水平,未见明显的氧化峰。表明 APNL@PP 隔膜具有良好的电化学稳定性,能够应用于不同的锂电池系统。在 4.8 V 以上,电流密度均迅速增大,是电解液在高压环境下氧化分解导致的。

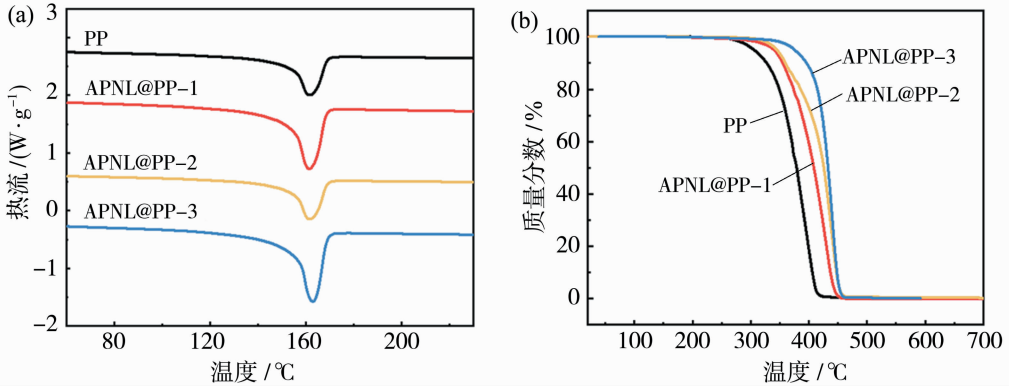


图 6 不同隔膜的 DSC 曲线(a)和热重曲线(b)

Fig. 6 DSC curves (a) and TGA curves (b) of different separators

表 1 不同隔膜的热收缩率

Table 1 Thermal shrinkage of different separators

单位: %

隔膜	90 °C、2 h 纵向收缩率	90 °C、2 h 横向收缩率	120 °C、1 h 纵向收缩率	120 °C、1 h 横向收缩率
PP	3.3	0	15.0	3.3
APNL@PP-1	2.3	0	10.0	1.7
APNL@PP-2	0.3	0	6.7	2.5
APNL@PP-3	0.3	0	6.7	2.5

2.3.2 APNL@PP 隔膜的电导率及界面阻抗

采用 SS/Separator/SS 型扣式电池测试的离子电导率如图 7(b)所示,灌充电解液后 PP 隔膜离子电导率为 0.62 mS/cm,而 APNL@PP-1、APNL@PP-2 和 APNL@PP-3 隔膜离子电导率分别提升至 0.96 mS/cm、0.76 mS/cm 和 0.68 mS/cm。以 Li/Separator/Li 电池为模型测试界面阻抗的结果如图 7(c)所示,PP 隔膜界面阻抗为 150.1 Ω, APNL@PP-1、APNL@PP-2 和 APNL@PP-3 隔膜界面阻抗分别下降至 114.7 Ω、135.6 Ω 和 149.8 Ω。这表明 APNL 层减小了锂离子在隔膜/电解液-电极界面处的迁移阻力。这些结果与前述改性隔膜与电解液具有更好的亲和作用有关。并且锂离子在电解液中处于被溶剂分子包围的状态,导致锂离子的流体力学体积增大,造成锂离子较大的传输阻力。增大锂离子去溶剂化程度可以降低锂离子传输阻力。从图 7(d)⁷Li 核磁谱图看出,在电解

液中加入 APNL 后,锂离子特征峰从 -0.15 向低场方向移动到 0.13。表明 APNL 降低了锂离子与溶剂分子的相互作用,促进锂离子从溶剂分子的壳层中脱出并实现去溶剂化。机理上,APNL 中羧基等含氧官能团与锂离子之间强的相互作用,是促进锂离子去溶剂化、减小锂离子传输阻力、降低界面阻抗的根本原因。锂离子迁移数是反映锂离子传输行为的重要参数,测试结果如图 7(e)所示。PP 隔膜的锂离子迁移数为 0.28,改性后的 APNL@PP-1、APNL@PP-2 和 APNL@PP-3 隔膜的锂离子迁移数分别提高至 0.51、0.48 和 0.47,说明 APNL 层的去溶剂化作用使能够自由迁移的锂离子比重增加,这对提高电池的功率密度和充放电速度、降低极化和减少电池放热都是十分有利的。

2.3.3 APNL@PP 隔膜对锂枝晶的抑制作用

锂离子在隔膜中的不均匀传输是导致锂枝晶形成的重要原因。为了进一步探究 APNL 改性层对

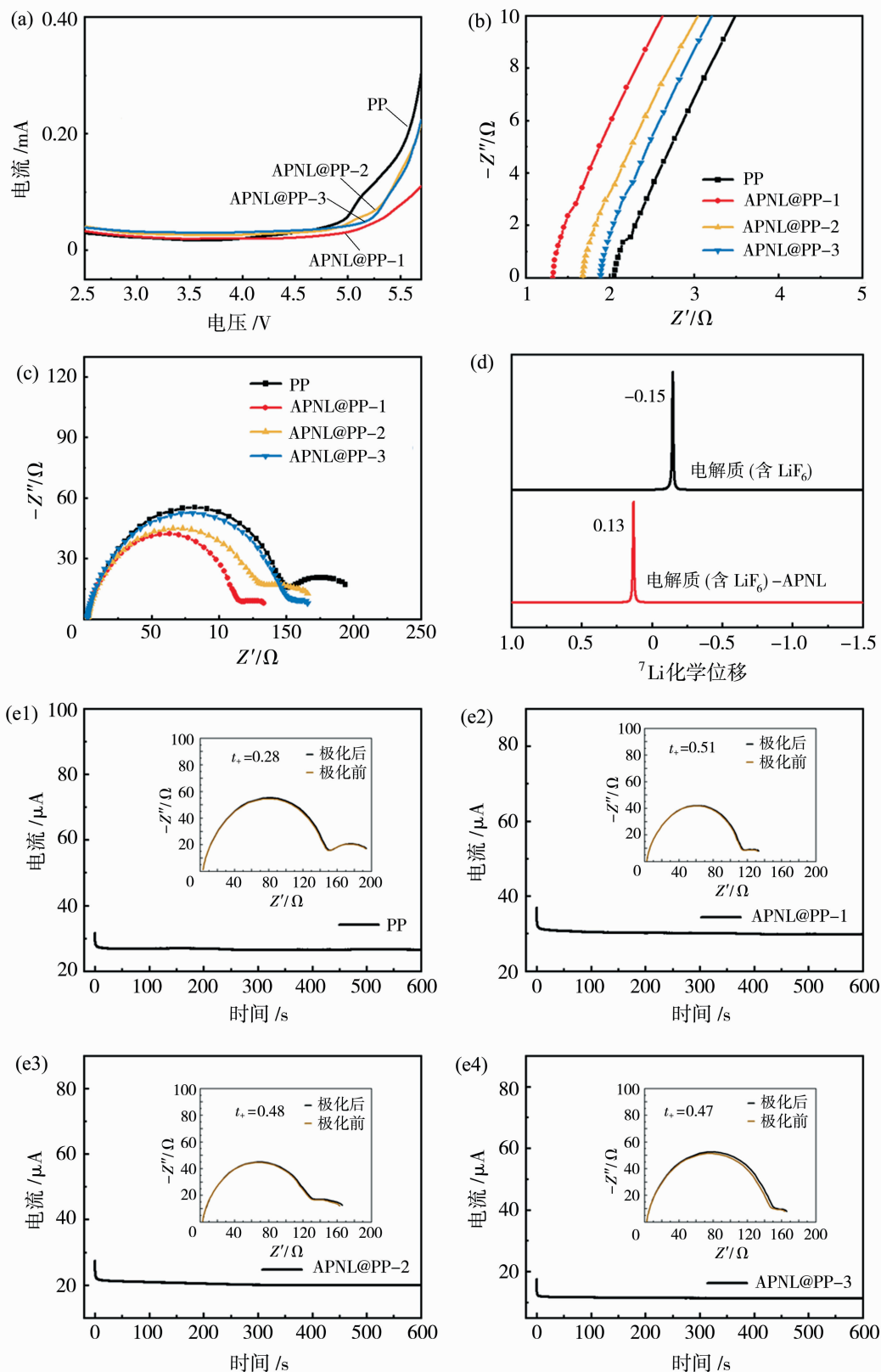


图 7 线性扫描伏安曲线(a);离子电导率(b);交流阻抗曲线(c); ^7Li 核磁谱图(d);锂离子迁移数[(e1)~(e4)]
 Fig. 7 Linear sweep voltammogram of batteries (a); ionic conductivity (b); interface impedance spectra (c);
 NMR spectra of ^7Li in electrolytes (d); lithium ion transference numbers [(e1)~(e4)]

锂沉积过程的影响,将不同隔膜组装成 Li/Li 对称电池并进行恒流充/放电测试,结果如图 8(a)所示。在循环初期,PP 隔膜组装的电池表现出剧烈的电压波动,随后过电势下降至 56 mV,循环 568 h 后,电势突然增大至 201 mV 后骤降。说明形成的锂枝晶已经刺穿隔膜,导致电池短路。APNL@PP-1、APNL@PP-2 和 APNL@PP-3 隔膜组装成电池的

过电势随着循环圈数的增加,逐渐下降并保持在 7 mV、11 mV 和 28 mV,稳定循环超过 1 200 h 仍无短路现象。这些结果说明 APNL 改性层提升了隔膜/电极界面的相容性,调控了锂离子在锂金属表面的剥离/沉积过程,从而抑制了锂枝晶的无序生长。其中,APNL@PP-1 隔膜表现出最小的过电势,表明较薄的涂层就可以实现抑制锂枝晶的功能。

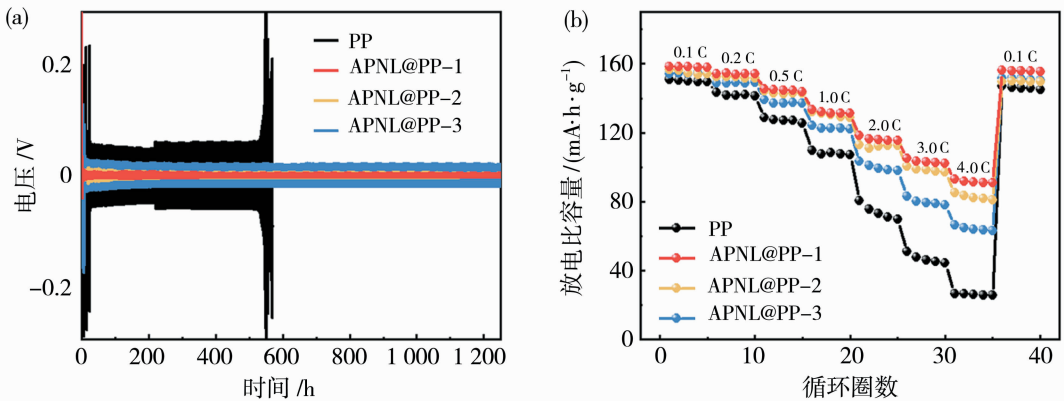


图 8 不同隔膜组装的 Li/Li 电池的恒电流充放电曲线(a)和 LFP/Li 电池的倍率性能(b)

Fig. 8 Galvanostatic charging-discharging curves of the Li/Li batteries assembled by different separators (a); rate performance profiles of the LFP/Li batteries assembled by different separators (b)

2.3.4 APNL@PP 隔膜组装电池的高倍率充放电性能

图 8(b)为 0.1~4.0 C 的电流密度下电池倍率测试结果。APNL@PP 隔膜组装成电池的放电容量始终高于 PP 隔膜组装的电池。随着电流密度逐渐增大,PP 隔膜组装的电池容量下降明显,在电流密度为 4.0 C 时容量仅为 26.2 mA · h/g,这是由于隔膜的电导率低在高电流密度下导致了严重的极化效应。相比之下,在电流密度为 4.0 C 时,APNL@PP-1、APNL@PP-2 和 APNL@PP-3 隔膜组装的电池容量为 91.3 mA · h/g、82.3 mA · h/g、64.0 mA · h/g,均高于 PP 隔膜组装的电池。以上结果说明,APNL 改性层能够减少大电流密度充放电时由浓差极化导致的容量损失,提高电池的倍率性能。APNL@PP 隔膜组装的电池在低电流密度和高电流密度的转换下表现出更优异的可逆性和稳定性,进一步证明了 APNL@PP 隔膜出色的电化学性能及应用潜力。

2.3.5 APNL@PP 隔膜组装电池的充放电循环性能

将改性涂层作为负极接触面组装了以 LFP/APNL@PP/Li 为模型的全电池,在 1 C 下测试了

电池的循环稳定性(图 9)。在循环初期,四种隔膜组装成电池的初始容量接近。循环至 150 次之后,PP 隔膜组装的电池容量急剧衰减,循环 200 圈的容量保留率仅为 27.6%。APNL@PP-1、APNL@PP-2 和 APNL@PP-3 隔膜组装的电池的循环性能显著改善,循环 200 圈的电池容量保留率分别为 80.0%、71.4%和 54.4%。循环性能提升的原因是 APNL 上丰富的极性官能团(如羧基),优化了隔

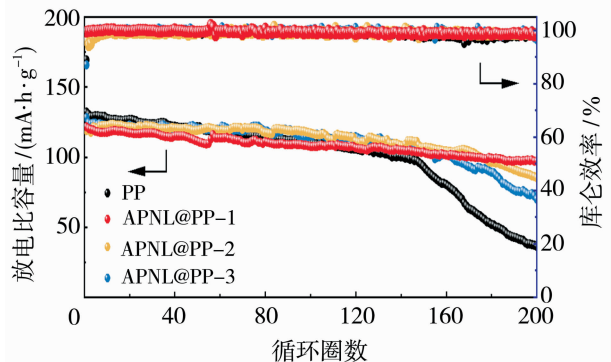


图 9 不同隔膜组装成 LFP/Li 电池在 1 C 下的循环性能和库仑效率

Fig. 9 Cycle performance and coulombic efficiencies of LFP/Li batteries assembled by different separators at 1 C

膜/电极界面,调控了锂离子的传输行为,促进锂离子在锂金属表面的均匀沉积。为了进一步探究 APNL@PP 隔膜在锂金属电池中的应用潜力,选取 APNL@PP-1 隔膜,组装了以 NCM811/APNL@PP-1/Li 为模型的扣式全电池。如图 10 所示,APNL@PP-1、PP 隔膜组装成电池的初始容量分别为 $162.9 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 和 $159.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。APNL@PP-1 隔膜组装的电池表现出更高的循环稳定性,在 1 C 的电流密度下循环 50 圈后,APNL@PP-1 隔膜组装成电池的容量保留率(94.76%)高于 PP 隔膜(89.09%)。

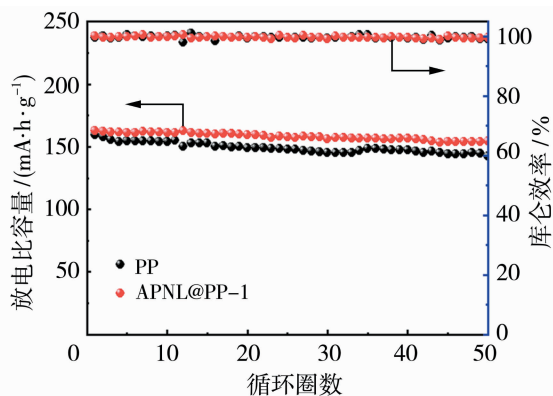


图 10 APNL@PP-1 和 PP 隔膜组装成

NCM811/Li 电池在 1 C 下的循环性能和库仑效率

Fig. 10 Cycle performance and coulombic efficiencies of NCM811/Li batteries assembled by APNL@PP-1 and PP separators at 1 C

3 结论

本研究成功合成了含羧基锂的两亲聚酯纳米粒子(APNL),并用于 PP 隔膜改性,得到 APNL@PP 复合隔膜。APNL 改性层增强了锂离子去溶剂化作用,降低了锂离子的传输阻力,促进了锂离子在电极间的快速双向移动,使得 APNL@PP 隔膜具有更高的离子电导率、更低的界面阻抗以及良好的隔膜/电极界面相容性。相对于未改性隔膜,由 APNL@PP 隔膜组装成的 LFP/Li 和 NCM811/Li 电池,都表现出更好的循环稳定性和倍率性能,表明本研究的 APNL@PP 隔膜制备技术具有明显的实用价值。

参考文献:

[1] Albertus P, Babinec S, Litzelman S, *et al.* Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries[J]. Nat

Energy, 2018, 3(1): 16-21.

[2] Li M, Lu J, Chen Z, *et al.* 30 Years of lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30(33): 1800561-1800584.

[3] Hao W Q, Xie J M, Bo X Q, *et al.* Resistance exterior force property of lithium-ion pouch batteries with different positive materials[J]. Int J Energy Res, 2019, 43(9): 4976-4986.

[4] Tang J, Zheng J, Hao Z, *et al.* Applications of two-dimensional material-functional separator in lithium battery[J]. Chinese Science Bulletin-Chinese, 2021, 66(20): 2555-2572.

[5] Zheng H, Zhou X, Cheng S, *et al.* High-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode stability of fluorinated ether based on enhanced separator wettability [J]. J Electrochem Soc, 2019, 166(8): A1456-A1462.

[6] Hao W, Kong D, Xie J, *et al.* Self-polymerized dopamine nanoparticles modified separators for improving electrochemical performance and enhancing mechanical strength of lithium-ion batteries [J]. Polymers, 2020, 12(3): 648-662.

[7] Yang Y, Wang W, Meng G, *et al.* Function-directed design of battery separators based on microporous polyolefin membranes[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(27): 14137-14170.

[8] Ren W, Zheng Y, Cui Z, *et al.* Recent progress of functional separators in dendrite inhibition for lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2021, 35: 157-168.

[9] Wang X, Mai W, Guan X, *et al.* Recent advances of electroplating additives enabling lithium metal anodes to applicable battery techniques [J]. Energy Environ Mater, 2021, 4(3): 284-292.

[10] Zhu Y, Xie J, Pei A, *et al.* Fast lithium growth and short circuit induced by localized-temperature hotspots in lithium batteries[J]. Nat Commun, 2019, 10: 2067-2073.

[11] Zhang X, Yang Y, Zhou Z. Towards practical lithium-metal anodes[J]. Chem Soc Rev, 2020, 49(10): 3040-3071.

[12] Lin L, Suo L, Hu Y S, *et al.* Epitaxial induced plating current-collector lasting lifespan of anode-free lithium metal battery[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(9): 2003709-2003716.

[13] Fang C, Li J, Zhang M, *et al.* Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries[J]. Nature, 2019, 572(7770): 511-515.

- [14] Song C L, Li Z H, Ma L Y, *et al.* Single-atom zinc and anionic framework as Janus separator coatings for efficient inhibition of lithium dendrites and shuttle effect[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(8): 13436-13443.
- [15] Liang J, Chen Q, Liao X, *et al.* A nano-shield design for separators to resist dendrite formation in lithium-metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(16): 6561-6566.
- [16] Hwang J Y, Kim H M, Shin S, *et al.* Designing a high-performance lithium sulfur batteries based on layered double hydroxides carbon nanotubes composite cathode and a dual-functional graphene-polypropylene-Al₂O₃ separator[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(3): 1704294-1704305.
- [17] Li Z, Peng M, Zhou X, *et al.* In situ chemical lithiation transforms diamond-like carbon into an ultrastrong ion conductor for dendrite-free lithium-metal anodes [J]. *Adv Mater*, 2021, 33(37): 2100793-2100804.
- [18] Hao Z, Wu Y, Zhao Q, *et al.* Functional separators regulating ion transport enabled by metal-organic frameworks for dendrite-free lithium metal anodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(33): 2102938-2102946.
- [19] Jiang G, Li K, Mao J, *et al.* Sandwich-like Prussian blue/graphene oxide composite films as ion-sieves for fast and uniform Li ionic flux in highly stable Li metal batteries [J]. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123398-123406.
- [20] Zhou C, Zong W, Zhou G, *et al.* Radical-functionalized polymer nanofiber composite separator for ultra-stable dendritic-free lithium metal batteries [J]. *Compos Commun*, 2021, 25: 100696-100703.
- [21] Zhang X, Chen Y, Yu B, *et al.* Lithiophilic 3D VN@N-rGO as a multifunctional interlayer for dendrite-free and ultrastable lithium-metal batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(17): 20125-20136.
- [22] Shen L, Liu X, Dong J, *et al.* Functional lithiophilic polymer modified separator for dendrite-free and pulverization-free lithium metal batteries[J]. *J Energy Chem*, 2021, 52: 262-268.
- [23] Yang Y, Yao S, Wu Y, *et al.* Hydrogen-bonded organic framework as superior separator with high lithium affinity CN bond for low N/P ratio lithium metal batteries[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(11): 5061-5069.
- [24] Zhao Q, Wang R, Hu X, *et al.* Functionalized 12 μm polyethylene separator to realize dendrite-free lithium deposition toward highly stable lithium-metal batteries [J]. *Adv Sci*, 2022, 9(13): 2102215-2102226.
- [25] Yan Y, Kong Q R, Sun C C, *et al.* Copolymer-assisted polypropylene separator for fast and uniform lithium ion transport in lithium-ion batteries[J]. *Chin J Polym Sci*, 2020, 38(12): 1313-1324.

Preparation and performance of composite separators containing amphiphilic polymer lithium salt for lithium batteries

XU Yanyan, ZHAO Zihao, WANG Liujian, ZHU Ziran, PAN Leyi, HUANG Zheng, ZHANG Yujie, ZHU Liheng, ZHU Baoku

(Engineering Research Center of Membrane and Water Treatment, MOE, International Research Central for Functional Polymers, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Polyolefin separators are critical materials for lithium-ion batteries (LIBs). However, polyolefin separators exhibit intrinsic drawbacks such as poor electrolyte compatibility, low thermal stability and uneven pore structures. Surface-coating modifications of the separator are widely used to address these issues. In order to obtain efficient, environmentally friendly and low-cost polyolefin separator coating materials, this study prepared a novel lithium salt of amphiphilic polyester polymer nanoparticle (APNL) and applied it to the surface of polypropylene (PP) separators using an aqueous-based coating method. The composition and properties of modified separators (APNL@PP) were investigated. The APNL coating

(下转第 36 页)

