



## 非对称复合隔膜的制备及其锂金属电池性能研究

廖明杰, 庞鹏飞, 王沪, 陈江超, 张伟超, 朱归胜, 徐华蕊

(桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 电子信息材料与器件教育部工程研究中心, 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 锂金属电池因其极高的理论能量密度而被视为下一代储能系统的有力竞争者。然而, 商业聚烯烃隔膜存在热稳定性差、离子迁移数低及对锂枝晶抑制能力弱等问题, 阻碍了电池的商业化应用。本研究以聚乙烯(PE)为基膜, 采用非对称涂覆策略, 分别引入刚性的 PAN@LATP 层和柔性的 PEO-SiO<sub>2</sub> 层, 制备了 Janus 结构的 PPL 复合隔膜。LATP 与 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒对阴离子具有显著的锚定效应, 通过极性基团削弱锂盐中 Li<sup>+</sup> 与阴离子之间的库仑相互作用, 从而将锂离子迁移数( $t_{Li^+}$ )由 PE 隔膜的 0.38 提升至 0.8。同时, 这种“刚柔并济”的非对称结构赋予了隔膜 95 MPa 的机械强度与 5.0 V 的耐高压能力, 还能有效均匀化离子通量并缓解锂枝晶生长。电化学测试表明, 采用 PPL 隔膜组装的 Li||Li 对称电池在 0.5 mA cm<sup>-2</sup> 下可以稳定循环 1000 h (而 PE 隔膜体系在约 300 h 发生短路失效)。此外, 组装的 LFP||Li 全电池在 1 C 的高电流密度下, 初始放电容量为 163.25 mAh g<sup>-1</sup>, 循环 200 次后容量保持率仍可达 93%, 较 PE 隔膜体系 (69.2%) 有明显改善。这种针对界面需求进行分区设计的非对称复合隔膜, 为解决锂金属电池的安全性与循环稳定性问题提供了一种有效策略。

**关键词:** 锂金属电池; 陶瓷复合隔膜; 固态电解质材料; 非对称涂布; 高稳定性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0288

中图分类号: TB 34

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (XXXX) XX-1-11

## Preparation of asymmetric composite separators and their performance in lithium metal batteries

Liao Mingjie, Pang Pengfei, Wang Hu, Chen Jiangchao, Zhang Weichao, Zhu Guisheng, Xu Huarui

(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology; Engineering Research Center for Electronic Information Materials and Devices, Ministry of Education; Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin, Guangxi 541004, China)

**Abstract:** Lithium metal batteries are considered strong contenders for next-generation energy storage systems due to their extremely high theoretical energy density. However, commercial polyolefin (PE) separators suffer from poor thermal stability, low ion transference number, and weak suppression of lithium dendrite growth, hindering their commercial application. This study uses polyethylene (PE) as the base membrane and employs an asymmetric coating strategy to introduce a rigid PAN@LATP layer and a flexible PEO-SiO<sub>2</sub> layer, respectively, to prepare a Janus-structured PPL composite separator. LATP and SiO<sub>2</sub>

收稿日期: 2026-04-06; 修改稿日期: 2026-05-06。

基金项目: 广西科技计划项目 (桂科 AD23023013); 桂林市科学研究与技术开发计划项目 (20220120-1)

第一作者: 廖明杰 (1998-), 男, 研究生, 学生, 新能源电池, E-mail: 15181659513@163.com; 通信作者: 徐华蕊, 研究员, 无机非金属材料, E-mail: Huaruixu@guet.edu.cn。

引用本文: 廖明杰, 庞鹏飞, 王沪, 等. 非对称复合隔膜的制备及其锂金属电池性能研究[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-11.

**Citation:** Liao Mingjie, Pang Pengfei, Wang Hu, et al. Preparation of asymmetric composite separators and their performance in lithium metal batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-11.

nanoparticles exhibit a significant anchoring effect on anions, weakening the Coulombic interaction between  $\text{Li}^+$  and anions in the lithium salt through polar groups, thereby increasing the lithium-ion transference number ( $t_{\text{Li}^+}$ ) from 0.38 in the PE separator to 0.8. Simultaneously, this asymmetric structure, combining rigidity and flexibility, endows the separator with a mechanical strength of 95 MPa and a high voltage withstand capability of 5.0 V, while also effectively homogenizing ion flux and mitigating lithium dendrite growth. Electrochemical tests showed that the Li||Li symmetric cell assembled with a PPL separator could cycle stably for 1000 h at  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  (while the PE separator system experienced short-circuit failure at approximately 300 h). Furthermore, the assembled LFP||Li full cell exhibited an initial discharge capacity of  $163.25 \text{ mAh g}^{-1}$  at a high current density of 1 C, and retained 93% of its capacity after 200 cycles, a significant improvement over the PE separator system (69.2%). This asymmetric composite separator, with its partitioned design tailored to interface requirements, provides an effective strategy for addressing the safety and cycle stability issues of lithium metal batteries.

**Keywords:** lithium metal batteries; ceramic composite separators; solid-state electrolyte materials; asymmetric coating; high stability

## 0 绪论

随着电动汽车和大规模储能等领域对高能量密度、长寿命可充电电池需求的快速增长, 锂金属电池(LMBs)受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。锂金属负极具有超高理论比容量( $3860 \text{ mAh g}^{-1}$ )和最低电极电位( $-3.04 \text{ V vs. SHE}$ ), 被认为是下一代高能量密度储能体系的理想候选<sup>[4-6]</sup>。作为电池的重要组分, 隔膜一方面阻隔正负极直接接触, 另一方面为锂离子传输提供通道<sup>[7-9]</sup>。目前, 商业聚烯烃隔膜已在锂离子电池中广泛应用, 但其较差的热稳定性和电解液润湿性易导致局部电流密度过高和锂枝晶不均匀生长, 从而引发严重的安全隐患和循环过程中的容量衰减<sup>[10]</sup>。因此, 通过引入新材料和构筑新型结对聚烯烃隔膜进行功能化改性, 以提升其热稳定性、润湿性和离子传输行为, 已成为锂金属电池研究的重要方向<sup>[11-15]</sup>。

目前人们针对隔膜改性已经做出了许多的研究, 例如 Yang 等人采用勃姆石( $\text{AlOOH}$ )颗粒作为涂层材料, 该材料能在聚乙烯(PE)基底熔化时与其形成互锁界面结构, 从而有效防止隔膜在高温下的热收缩并改善电解液润湿性, 用于设计高安全性与高电化学性能的改性隔膜<sup>[16]</sup>。Shin 等人采用壳层包覆聚(4-苯乙烯磺酸锂)(PLSS)的核壳结构含锂  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2(\text{Li}^+)$ )颗粒作为涂层材料, 该材料能有效提升

隔膜的高温热稳定性并显著改善电解液润湿性, 同时其解离出的锂离子可进一步提高离子电导率, 用于设计改性隔膜<sup>[17]</sup>。Chen 等通过涂覆工艺制备了 UIO-SOLi(阴离子金属有机骨架)改性 PP 隔膜 (UIOSOL@PP)用于锂电池, 发现 UIO-SOLi 的引入可显著降低接触角并提高电解液润湿性, 同时凭借其极性基团有效提升锂离子迁移数, 从而改善电池的循环性能与使用寿命<sup>[18]</sup>。Yan 等通过涂覆法制备了含钛固体电解质(LATP 和 LLTO)改性的聚乙烯(PE)复合隔膜用于锂金属电池, 发现含钛固体电解质的引入能够通过与金属锂发生界面反应生成均匀且稳定的固态电解质界面(SEI)层, 从而有效引导锂的均匀沉积并降低界面阻抗, 显著提升了锂金属负极的库仑效率与循环稳定性<sup>[18]</sup>。

然而, 传统的隔膜改性往往局限于单面或对称涂层结构, 难以兼顾全电池中多重且矛盾的功能需求。在实际的锂金属电池运行中, 正负极对界面的要求存在明显差异: 锂金属负极侧需要具备高机械强度的物理屏障以抑制枝晶生长, 而正极侧则要求隔膜具有良好的柔韧性与电解液保液能力, 从而降低界面接触阻抗<sup>[19, 20]</sup>。常规的对称涂覆通常只能侧重于某一单项指标。基于此, 本文提出了一种非对称(Janus)涂覆策略, 充分结合 PAN@LATP 与 PEO-SiO<sub>2</sub>各自的材料优势, 设计了一种专为固液混合锂金属电池构建的多功能复合隔膜(PPL)。

该非对称设计通过“刚柔并济”的结构实现了界面需求的解耦：面向负极的刚性 PAN@LATP 层负责均化离子流并阻挡枝晶穿透；而面向正极的柔性 PEO-SiO<sub>2</sub> 层则针对性地改善了界面的浸润与传质动力学。实验结果表明，采用 PPL 隔膜的对称电池在 0.5 mA cm<sup>-2</sup> 电流密度下能够稳定循环 1000 小时，且组装的 LFP||Li 全电池在 1 C 倍率下循环 200 圈后，容量保持率达到 93%。这种针对正负极不同需求进行分区优化的非对称隔膜，为改善锂金属电池的综合电化学性能提供了一种可行的解决路径。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

PE 隔膜(16 μm)，锂离子电池电解液(1.0 M 六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>) 在 EC: DMC: EMC=1: 1: 1)，磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>, 98.0%，MW 157.75, Aladdin)，LATP(99.99%，南木科技有限公司)，PAN(阿拉丁，Mw=45000)，PVDF 5130(PVDF, 99.5%，广东灿德新能源科技有限公司)，SiO<sub>2</sub>(粒径：20 nm, 臻焊新材料(苏州)有限公司)，聚环氧乙烷(麦克林，Mw=600000)，双三氟甲烷磺酰亚胺锂(99.99%，阿拉丁)，无水乙腈(99.99% H<sub>2</sub>O<0.003%，阿拉丁)，超声波清洗机(日本 LION, ECP 600 JD, 苏州信力诺科技有限公司)，1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP, AR, 99.0%，Aladdin)，锂箔(厚度 0.45 mm，直径 15.6 mm，中国能源锂业有限公司)。纽扣电池：2023 正、负极盒、垫片(304 不锈钢 15.8 × 1.0 mm)、弹簧(15.4 × 1.1 mm)(达茂化学试剂厂有限公司)。

### 1.2 PAN@LATP/PE 隔膜的制备

采用溶剂合成法制备 PAN@LATP，具体的制备步骤为：将 LATP 与 PAN 按照 10: 1.0 的质量比分别溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中，然后在 60℃ 水浴中密封搅拌 6 h，得到 PAN@LATP 混合溶液，然后将溶液放置于 80℃ 真空烘箱中干燥 12 h，除去溶剂，研磨后得到 PAN@LATP 粉末。将 4g PAN@LATP、16 g 去离子水、0.8 g PVA 溶液、0.2 g BYK-154 混合并以 350 r min<sup>-1</sup> 的转速球磨 4 h，再将溶液转移至烧杯中加入 0.18 g CMC 搅拌 4 h 得到浆料，将浆料放置在真空烘箱中常温下抽真空 30 min，然后将浆料涂覆在 PE 隔膜的一侧，然后转移至真空烘箱中在 80℃ 下干燥 10 h。制备好

后将其标记为 PAN@LATP/PE。

### 1.3 PPL 隔膜的制备

首先，将 0.514 g 的 PEO 与 0.186 g 的 LiTFSI 置于 7.6 mL 的 ACN 中搅拌 2 h 然后再将 0.07 g 的 SiO<sub>2</sub> 添加到 CAN 溶液中搅拌 12 小时，然后将其涂覆 PAN@LATP/PE 隔膜的另一侧，然后将其放置于 60℃ 的真空烘箱里干燥 10 小时，将制备好的隔膜记为 PPL 隔膜

### 1.4 正极材料制备

电池正极的制备采用磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)活性物质、PVDF、Super P(SP)和 NMP。先配置 5% PVDF 溶液，按 8:1:1 的比例称取 LiFePO<sub>4</sub>、PVDF 溶液和 Super P，搅拌 12 h。将前驱体浆料浇注到铝箔上，用刮刀刮平。在 120℃ 下真空干燥 10 h 后，可以得到 LFP 阴极。最后，将 LiFePO<sub>4</sub> 阴极裁切成直径 12 mm 的圆片，保存在充满氩气的手套箱中备用(O<sub>2</sub>< 0.01 ppm, H<sub>2</sub>O<0.01 ppm)。

### 1.5 电池组装与电化学测试方法

使用 CR2032 型号纽扣电池测试不同隔膜的电化学性能，采用的电解液为 1 M LiPF<sub>6</sub>(溶剂为 DEC:EC:EMC=1: 1: 1)。正极使用制备好放置于手套箱中的磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)正极，负极使用锂片(厚度 0.45 mm，直径 15.6 mm)，使用 CHI 760D 电化学工作站记录电化学阻抗谱(EIS, 0.01 Hz-100 kHz)、线性扫描伏安图(LSV, 0.01 mV s<sup>-1</sup>, 0-6 V)、电流-时间曲线，采用两片直径为 15.6mm 的锂片和不同的隔膜组装锂对称的 2032 型纽扣电池，用 Neware 系统进行 0.5mA cm<sup>-2</sup> 恒流充放电测试以及临界电流密度测试，组装 LFP||Li 电池，采用 Neware 系统进行倍率测试以及长循环测试。组装电池的过程全程在手套箱中进行。采用配备能谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Quanta FEI-450)观察 PAN@LATP 颗粒及复合隔膜的表面和截面形貌。利用透射电子显微镜(TEM)结合 EDS 进一步分析 PAN@LATP 的包覆层结构及元素分布。PAN@LATP 粉末样品的化学结构与表面状态分别通过 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)进行表征。热稳定性测试采用热重分析仪(TGA)进行，测试条件为：N<sub>2</sub> 气氛，温度范围 25~800℃，升温速率 10℃ min<sup>-1</sup>。此外，使用万能材料试验机测试复合隔膜的机械拉伸性能，并通过接

触角测量仪评估隔膜对电解液的浸润性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAN@LATP 粉末的表征分析

为证明 PAN@LATP 复合颗粒成功制备, 对合成粉末进行了透射电子显微镜(TEM)表征。如图 1a 所示, 可以清晰地观察到 LATP 颗粒表面覆盖了一层有机涂层, 涂层厚度约为 3 nm。图 1b 给出了 PAN@LATP 的 EDS 面扫结果, 元素分布图显示 N 元素在颗粒表面呈均匀分布, 而该 N 元素来源于 PAN; P 和 Ti 元素则来自 LATP 基体。通过 XRD 光谱(图 1c), 证实了 PAN@LATP 涂层晶体结构的稳定性。LATP 和 PAN@LATP 的所有衍射峰均与 NASICON 型  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (JCPDC 35-0754) 相匹配, 此外在 PAN@LATP 中并未发现额外的杂质相。同时在 PAN@LATP 的 FTIR 光谱图(图 1d)中出现了对应于 PAN 中的氰基( $-\text{C}\equiv\text{N}$ )的伸缩震动峰

( $2240.8\text{ cm}^{-1}$ ), 且 LATP 的  $\text{PO}_4$  骨架吸收峰( $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ )仍清晰可见<sup>[21]</sup>。为了更进一步的证明 PAN@LATP 的成功制备我们对 PAN、LATP、PAN@LATP 进行了 XPS 测试。如图 2a 为 PAN 的 N1s 图谱, 我们可以看到在 399.8 eV 处出现了 PAN 中氰基( $-\text{C}\equiv\text{N}$ )的特征峰, 图 2b 为 LATP 的 N1s 图谱, 其间并未检测到任何 N 峰, 图 2c 为 PAN@LATP 的 N1s, 可以明显的观察到 PAN@LATP 的 N1s 图谱在 399.8 eV 处出现了 PAN 中的腈基( $-\text{C}\equiv\text{N}$ )的特征峰。PAN 中的碳主要存在于两种键型(C-C、C $\equiv$ N), 他们分别是位于 284.6 eV 的 C-C, 和位于 286.2 eV 处的 C $\equiv$ N 键, 而 LATP 中不存在 C 元素, 它的 C 峰主要源于环境的 C 污染, 当 PAN 包覆 LATP 后 PAN@LATP 的 C 峰与 PAN 的 C 峰一致(图 2d), 表明 PAN@LATP 中的碳元素主要来自 PAN<sup>[22]</sup>。其也辅助说明了 PAN 成功的包覆在 LATP 上, 成功的制备出了 PAN@LATP 粉末。

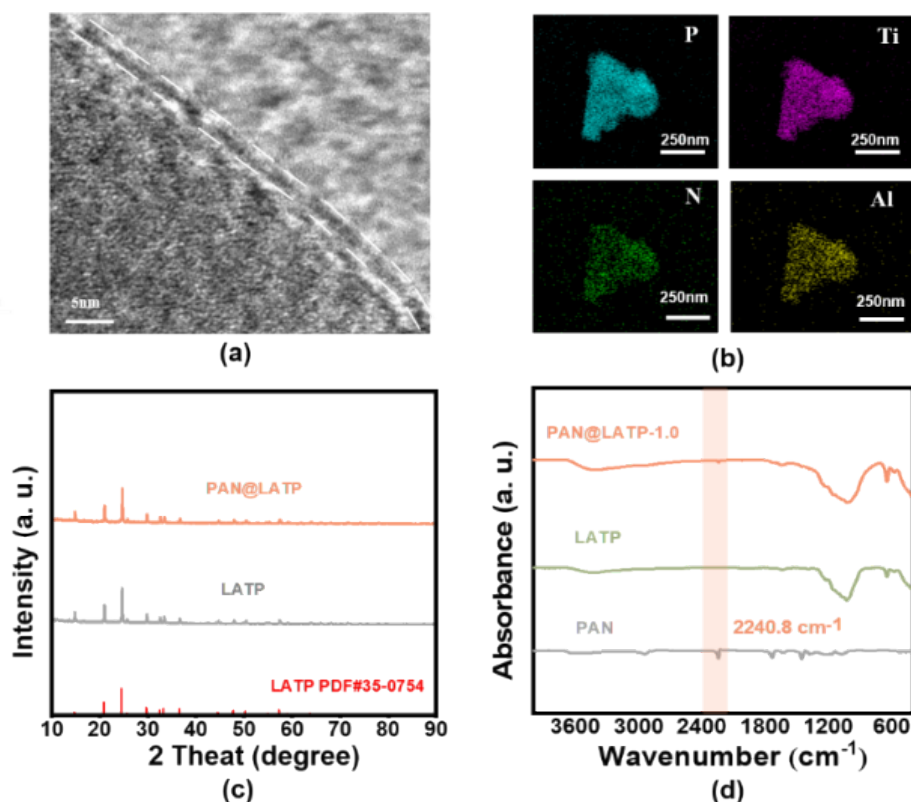


图1 PAN@LATP 合成表征图 (a)PAN@LATP 的 TEM 图像; (b) PAN@LATP 的 EDS 图像; (c) PAN@LATP 的 XRD 图谱; (d) PAN@LATP 的 FTIR 图谱

Fig. 1 Characterization of PAN@LATP synthesis: (a) TEM image of PAN@LATP; (b) EDS image of PAN@LATP; (c) XRD pattern of PAN@LATP; (d) FTIR pattern of PAN@LATP.

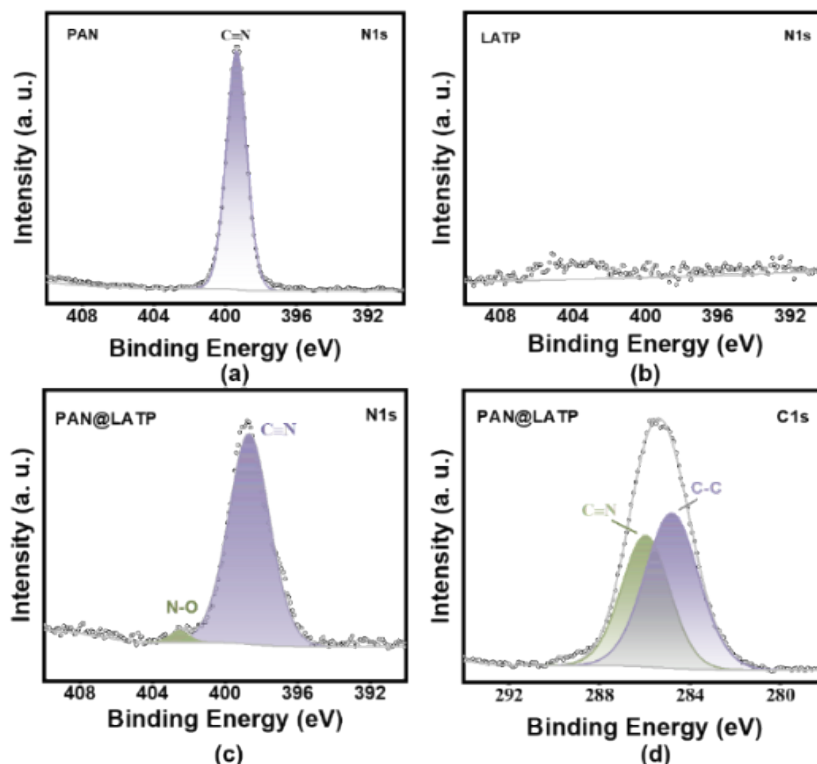


图2 PAN@LATP的XPS图谱 (a)PAN的N1s图谱; (b) LATP的N1s图谱;(c) PAN@LATP的N1s图谱;(d) PAN@LATP的C1s图谱

Fig. 2 XPS spectra of PAN@LATP: (a) N1s spectrum of PAN; (b) N1s spectrum of LATP; (c) N1s spectrum of PAN@LATP; (d) C1s spectrum of PAN@LATP

## 2.2 复合隔膜表征与物理分析

图3a和3b分别展示了PPL隔膜两侧的表面形貌 (SEM)。PAN@LATP侧表面光滑平整; 而PEO-SiO<sub>2</sub>侧显示纳米SiO<sub>2</sub>颗粒均匀分散在PEO基体中。这种均匀的组分分布有效降低了PEO的结晶度, 为室温下离子的高效传导提供了结构基础。在厚度控制方面 (图3c), 通过在样品上随机选取5个不同位置进行测厚, 测得PPL隔膜的平均厚度为 $24.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 。这种较薄且厚度均一的复合结构有利于缩短离子传输路径并降低界面阻抗。隔膜对电解液的润湿性直接影响电池的动力学性能。接触角测试 (图3d-f) 表明, PE隔膜的接触角为 $30.00^\circ$ , 而PPL隔膜的PAN@LATP侧和PEO-SiO<sub>2</sub>侧分别显著降至 $14.32^\circ$ 和 $18.20^\circ$ 。这证明非对称复合涂层大幅改善了隔膜对电解液的亲和力。在热稳定性与机械可靠性方面, 热重分析 (图4a) 显示, 与PE隔膜相比, 非对称涂覆后的PPL复合隔膜在受热环境下的降解行为发生了明显改变。首

先, PPL隔膜的热分解起始温度向高温区发生了一定程度的推迟; 其次, 在主体聚合物基材发生剧烈热降解的温度区间内, PPL隔膜质量下降的速率 (即曲线斜率) 较PE隔膜表现出明显的放缓。这种热降解过程的延缓现象, 表明涂覆层中的LATP和SiO<sub>2</sub>无机颗粒构筑了较为稳定的耐热物理骨架。该无机层在受热时充当了热屏障, 不仅减缓了隔膜内部的热传导效率, 还限制了聚合物分子链在高温下的快速卷曲与断裂。有效降低了热失控引发内部短路的风险。此外, 应力-应变曲线 (图4b) 表明, 非对称涂覆实现了隔膜强度与韧性的同步提升。相比于PE隔膜 (断裂强度约75 MPa, 断裂伸长率约22 mm), PPL隔膜的抗拉强度增至约95 MPa, 断裂伸长率达53 mm, 曲线积分面积显著增加, 展现出更优异的机械可靠性以抵御潜在的枝晶刺穿。

## 2.3 复合隔膜的电化学性能分析

为了评估隔膜的离子传输动力学, 对其进行了电化学阻抗谱 (EIS) 测试 (图5a)。对3个平行样

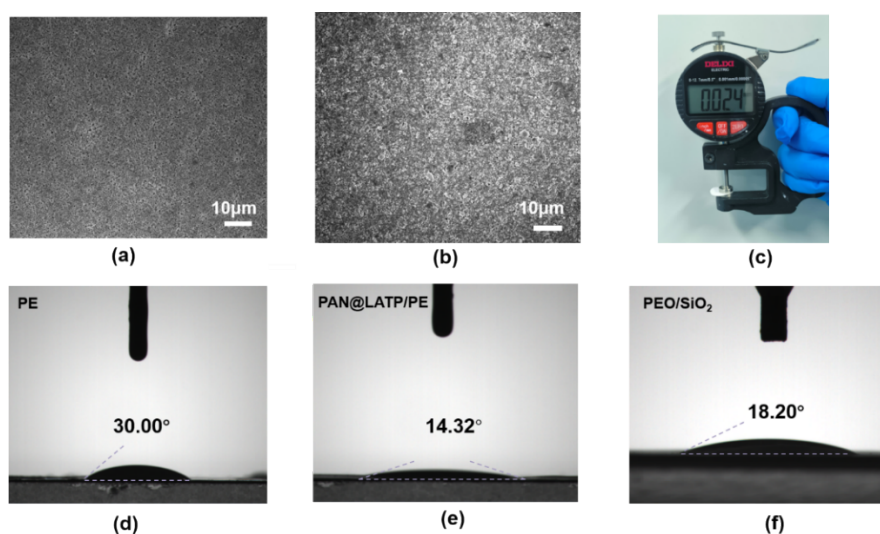


图3 PPL的物理性能表征图 (a)PPL隔膜 PAN@LATP 侧的SEM图;(b)PPL隔膜 PEO/SiO<sub>2</sub>侧的SEM图;(c)PPL隔膜厚度照片;(d)PE隔膜接触角图像;(e) PPL隔膜 PAN@LATP 侧隔膜接触角图像 (f) PPL隔膜 PEO/SiO<sub>2</sub>侧隔膜接触角图像  
Fig. 3 Physical property characterization of PPL: (a) SEM image of the PAN@LATP side of the PPL separator; (b) SEM image of the PEO/SiO<sub>2</sub> side of the PPL separator; (c) PPL separator thickness image; (d) Contact angle image of the PE separator; (e) Contact angle image of the PAN@LATP side of the PPL separator; (f) Contact angle image of the PEO/SiO<sub>2</sub> side of the PPL

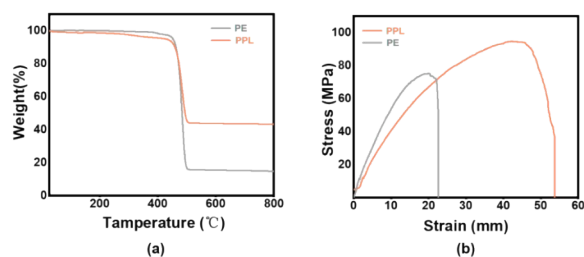


图4 (a)隔膜热重性能图;(b)隔膜拉伸性能图  
Fig. 4 (a) Thermogravimetric properties of the diaphragm; (b) Tensile properties of the diaphragm.

品的统计结果显示, PPL 隔膜的室温离子电导率为  $0.63 \pm 0.03 \text{ mS cm}^{-1}$ , 明显高于 PE 隔膜 ( $0.47 \pm 0.02 \text{ mS cm}^{-1}$ )。该提升源于功能复合涂层对液态电解质良好的亲和力与浸润性。此外, 锂离子迁移数 ( $t_{\text{Li}^+}$ ) 测试 (图 5b,c) 表明, PE 隔膜的  $t_{\text{Li}^+}$  为  $0.38 \pm 0.02$ ; 而在同等条件下 ( $n=3$  平行测试), PPL 隔膜的  $t_{\text{Li}^+}$  显著增至  $0.8 \pm 0.03$ , 且极化前后的阻抗谱保持较高重合度, 反映出稳健的界面特性。这种高选择性传输主要归因于 LATP 与 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒表面对阴离子的锚定作用, 以及 PAN 和 PEO 极性基团对锂盐的解离促进效应。高  $t_{\text{Li}^+}$  有助于缓解循环过程中的浓差极化并抑制锂枝晶成核, 为改善电池的高倍率性能提供了基础。除了离子传导特性, 隔膜的电化学窗口直接影响体系的高压安全性。线性

扫描伏安 (LSV) 曲线 (图 5d) 显示, PE 隔膜在约 4.5 V 处即出现明显的氧化分解电流, 表明其耐高压能力受限。相反, PPL 隔膜的稳定氧化电位被拓宽至约 5.0 V。这表明无机组份的存在有效阻断了电解液在正极界面的部分氧化副反应, 提升了电池体系的高压耐受能力

为了进一步评估 PPL 复合隔膜在不同动力学条件下的电化学表现, 本工作对 Li||LFP 全电池进行了系统的倍率与长循环测试。在此过程中, 除了使用 PE 隔膜作为基准外, 还引入了单一涂覆的 LATP/PE 隔膜进行横向对比。

图 6a 展示了三种隔膜在 0.1 C 至 5.0 C 不同倍率下的放电容量。在 0.2 C 和 0.5 C 等低倍率下, 三者的放电比容量差异较小。当电流密度逐渐升至 5.0 C 时, PE 隔膜因浓差极化加剧, 容量显著下降至约  $80 \text{ mAh g}^{-1}$ 。LATP/PE 隔膜的容量保持率有所改善, 但仍低于 PPL 隔膜。PPL 隔膜在 5.0 C 下维持了约  $120 \text{ mAh g}^{-1}$  的可逆容量。结合图 6b 的充放电曲线可知, 即使在大电流条件下, 采用 PPL 隔膜的电池仍能保持相对清晰的电压平台。该结果表明, PPL 隔膜中的多组分设计有助于改善大电流下的离子传输动力学, 降低极化。

在 1 C 倍率的长循环测试中 (图 6c), PPL 隔膜同样表现出较好的稳定性。经过 200 圈循环后,

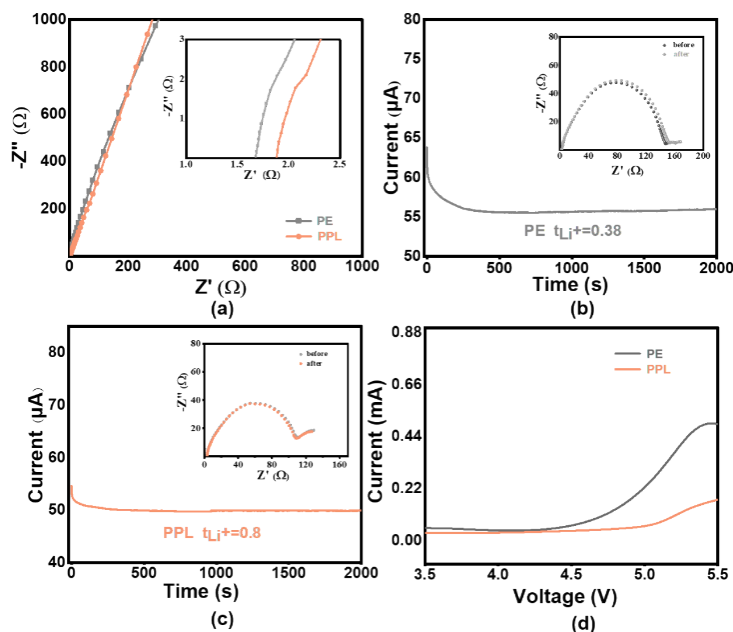


图5 隔膜的电化学性能图 (a) 隔膜室温下的EIS图谱; (b)PE隔膜室温下锂离子迁移率; (c)PPL隔膜室温下锂离子迁移率; (d)隔膜的LSV图谱

Fig. 5 Electrochemical performance of the membrane: (a) EIS spectrum of the membrane at room temperature; (b) Lithium-ion mobility of the PE membrane at room temperature; (c) Lithium-ion mobility of the PPL membrane at room temperature; (d) LSV spectrum of the membrane.

PE与LATP/PE隔膜的放电容量出现不同程度的衰减,容量保持率仅为69.2%和78.7%,而采用PPL隔膜的电池保持了较高的容量保持率(93%)。对循环过程中电压极化的演变分析,可以进一步反映界面的稳定情况。图6d和图6e分别记录了采用PE隔膜与PPL隔膜的全电池在循环第5、50、100、150和200圈时的充放电曲线。对于PE隔膜(图6d),随着循环圈数增加,充放电电压间距明显扩大,表明内部阻抗逐渐增加,这通常与界面副反应和死锂的累积有关。相比之下,PPL隔膜的充放电曲线(图6e)随循环推移表现出较高的重合度,极化电压无明显增长。这种较低的阻抗演化率,说明PPL隔膜在循环过程中能够维持相对稳定的界面结构。

通过Li||Li对称电池的临界电流密度(CCD)测试,评估了隔膜的抗枝晶穿透能力与金属锂界面的相容性。室温测试(图7a-b)显示,PE隔膜在电流密度达到 $2.0 \text{ mA cm}^{-2}$ 时即发生微短路失效;而PPL隔膜的CCD跃升至 $3.2 \text{ mA cm}^{-2}$ 。这表明PPL隔膜优异的电解液浸润性均化了离子通量,有效延缓了高倍率工况下的局域枝晶成核。在实际应

用中,高温环境容易加速锂枝晶生长并导致聚合物基底软化。为探究严苛工况下的稳定性,进一步测试了隔膜在 $60^\circ\text{C}$ 下的抗枝晶能力(图7c-d)。当温度升至 $60^\circ\text{C}$ 时,PE隔膜因受热变软导致机械强度剧降,其CCD下滑至仅 $1.6 \text{ mA cm}^{-2}$ 并发生明显的短路电压突降。相比之下,PPL隔膜在 $60^\circ\text{C}$ 下的CCD依然坚挺维持在 $3.2 \text{ mA cm}^{-2}$ 。这种优异的高温抗枝晶性能主要归因于涂层中的LATP与 $\text{SiO}_2$ 无机陶瓷颗粒。它们构筑的热稳定刚性骨架避免了高温下聚合物基底软化引发的力学衰减,从而提供了可靠的机械支撑以阻挡枝晶穿透,大幅降低了高温工况下因内短路引发热失控的风险

在 $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ 的恒定电流密度下,Li||Li对称电池的长循环性能进一步揭示了隔膜对锂沉积/剥离稳定性的影响(图8)。采用PE隔膜的电池在循环约300h后即表现出明显的电压波动且极化迅速升高(过电位 $>180 \text{ mV}$ ),这通常归因于不均匀沉积导致的死锂堆积与电解液消耗。相比之下,得益于非对称设计带来的界面保形接触与离子流均化作用,PPL隔膜电池展现出优异的稳定性,在1000h的长循环中始终维持极低且平稳的电压曲线。

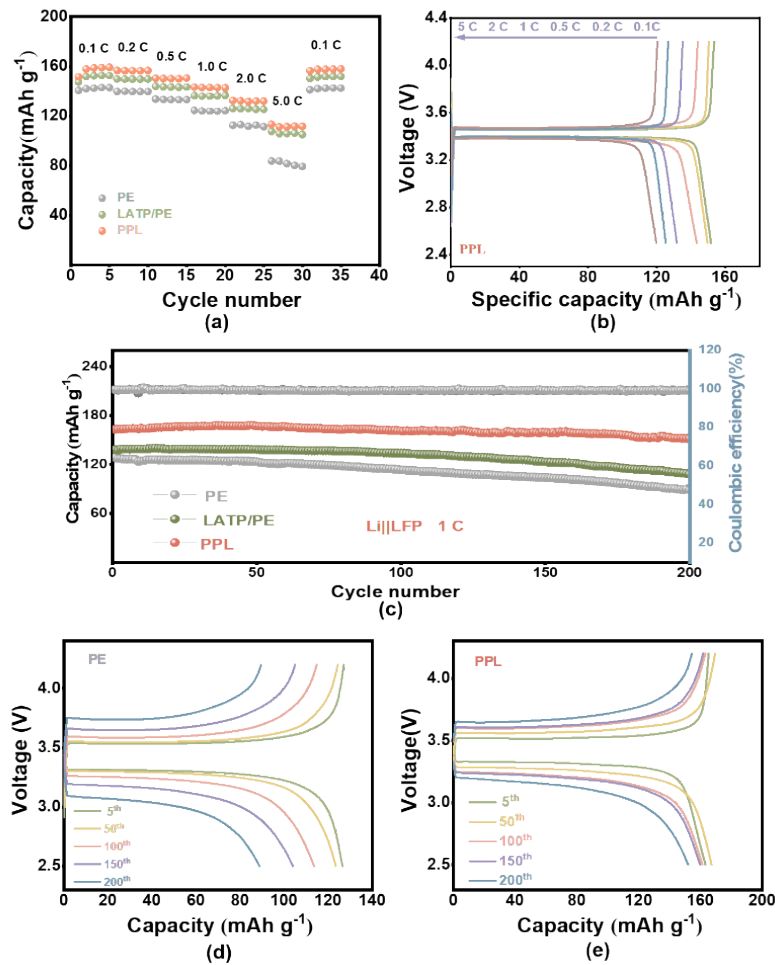


图6 隔膜全电池性能图 (a)PE、LATP/PE、PPL隔膜的倍率图; (b)倍率测试中PPL隔膜的比容量-电压曲线图; (c)PE、LATP/PE、PPL隔膜在室温下1C的循环图; (d)PE隔膜1C倍率循环下的比容量-电压曲线图; (e)PPL隔膜1C倍率循环下的比容量-电压曲线图

Fig. 6 Performance plots of full cells with different separators: (a) Rate performance plots for PE, LATP/PE, and PPL separators; (b) Specific capacity - voltage curves of the PPL separator during rate testing; (c) 1C cycling curves of PE, LATP/PE, and PPL separators at room temperature; (d) Specific capacity - voltage curves of the PE separator during 1C rate cycling; (e) Specific capacity-voltage curve of the PPL separator during 1C rate cycling

通过对比循环前中期 (170-220 h) 与后期 (770-820 h) 的局部放大曲线 (图 8b 插图) 可知, PPL 体系的充放电曲线始终保持规则且平整的方波形态。尽管在循环后期极化电位略有上升, 但未出现因枝晶生长或死锂堆积引起的电压突变或短路波动。这种稳定的电压走势表明, PPL 隔膜表面的功能层在长期循环中能够持续调节离子通量, 确保了锂金属/电解质界面的高度相容性与沉积稳定性。

为了深入探究 PPL 复合隔膜对锂金属负极固态电解质界面 (SEI) 膜成分的具体影响, 本工作对循环后的锂对称电池负极表面进行了 X 射线光电子

能谱 (XPS) 分析 (如图 9 所示)。

从 F 1s 的高分辨谱图中可以观察到明显的成分差异。对于使用 PE 隔膜的电池 (图 9a), 其负极表面的 F 1s 谱图以较高结合能 (约 687.5 eV) 的  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$  峰为主。 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$  通常是电解液中  $\text{LiPF}_6$  锂盐发生剧烈且不可逆副反应的分解产物, 这表明 PE 隔膜无法有效抑制界面副反应, 导致生成的 SEI 膜成分较为疏松且极不稳定。相比之下, 在使用 PPL 隔膜的电池中 (图 9b), 负极表面的  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$  峰强被大幅削弱, 取而代之的是位于约 685.0 eV 处的占主导的 LiF 峰。这一显著变化表明, PPL 隔

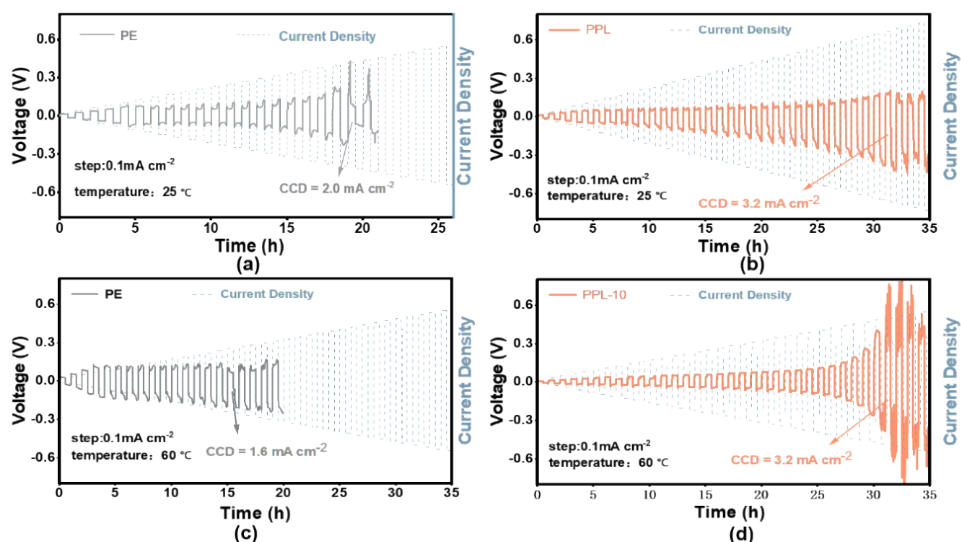


图7 (a) PE隔膜25°C的CCD图；(b) PPL隔膜25°C的CCD图；(c) PE隔膜60°C的CCD图；(d) PE隔膜60°C的CCD图；  
Fig. 7 (a) CCD image of PE membrane at 25°C; (b) CCD image of PPL membrane at 25°C; (c) CCD image of PE membrane at 60°C; (d) CCD image of PE membrane at 60°C;

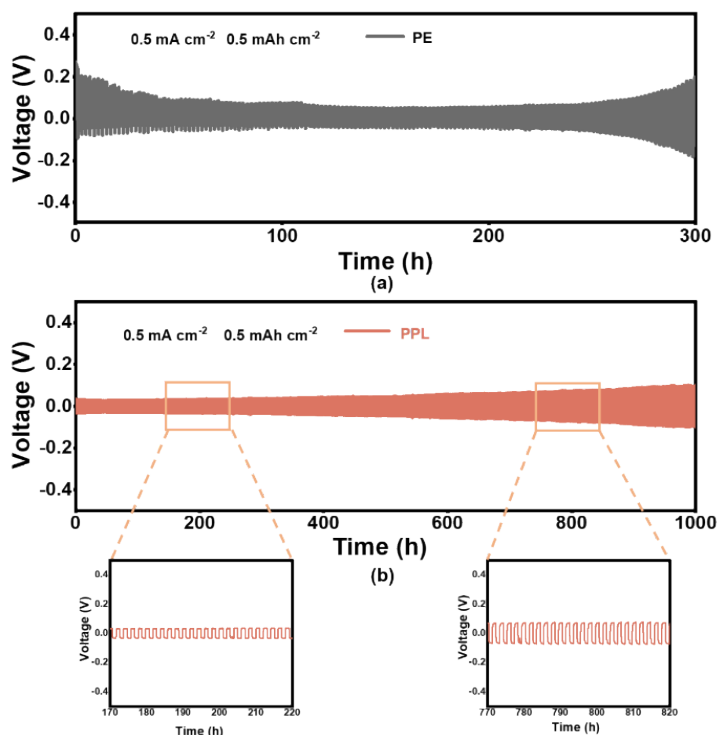


图8 不同隔膜在 $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ 电流密度下的兼容性图 (a)PE (b)PPL  
Fig. 8 Compatibility of different diaphragms at a current density of  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  (a) PE (b) PPL

膜中的无机功能层（LATP和 $\text{SiO}_2$ ）通过与阴离子的有效相互作用，改变了界面处锂盐的分解路径，促使界面生成了富含LiF的SEI膜。研究表明，富含LiF的SEI膜不仅具备绝缘性以防止电解液的持续

消耗，而且拥有极高的机械剪切模量，能够从物理层面上有效抵御锂枝晶的穿刺，并引导锂离子均匀沉积<sup>[23, 24]</sup>。该XPS结果直观地证明了PPL隔膜能够显著改善界面化学成分，从而为长效稳定的电化学

循环提供了保障。

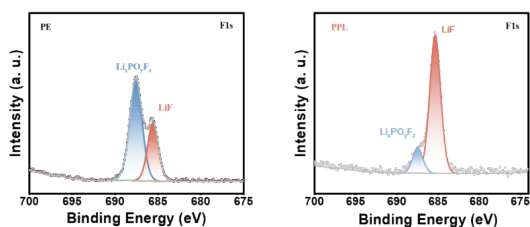


图9 不同隔膜锂对称电池循环后的XPS图 (a)PE; (b)PPL  
Fig. 9 XPS plots of lithium-ion symmetric batteries with different separators after cycling (a) PE; (b) PPL

为了从动力学层面深入解析这种界面稳定性的内在机制,提取了循环300小时后的锂对称电池进行电化学阻抗谱(EIS)分析。如图10a-b所示,历经300小时循环后,PE体系的界面总阻抗已极度膨胀至约400  $\Omega$ ,揭示了其金属锂表面已形成极其厚实且绝缘的劣质固态电解质界面(SEI)膜和粉化死锂层。与之形成剧烈反差的是,PPL体系的阻抗值仍稳稳保持在约19  $\Omega$ 的极低水平。这种呈现出来的阻抗差异,证明了PPL复合隔膜不仅能通过物理屏障(高模量无机骨架)机械抑制枝晶穿刺,更能通过诱导生成致密、高离子导电的优质SEI层,彻底消除界面传输瓶颈,保障了金属锂负极的高效、长期稳定运转。

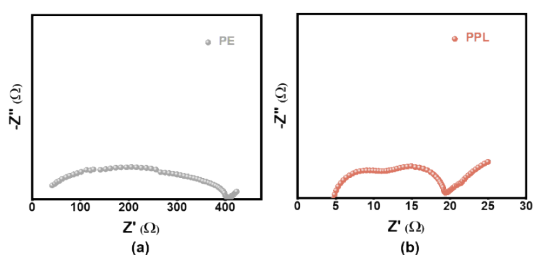


图10 不同隔膜在Li||Li电池中循环300小时后的EIS图谱  
(a)PE (b)PPL

Fig. 10 EIS spectra of different separators after 300 hours of cycling in Li||Li batteries (a) PE (b) PPL

### 3 结论

本文针对锂金属电池中传统商业隔膜存在的问题,提出了一种基于“刚柔并济”策略的非对称(Janus)复合隔膜(PPL)设计。本工作通过结构分区有效解耦了正负极的界面需求:面向负极的PAN@LATP刚性层构筑了坚固的物理屏障并均化

了锂离子通量;而面向正极的PEO-SiO<sub>2</sub>柔性层则针对性地改善了界面的浸润性与传质动力学。系统性的表征与测试表明,该非对称功能层的引入提升了聚烯烃基底的综合耐受性,使其具备了良好的热稳定性与达95 MPa的机械拉伸强度。同时,通过无机组分对阴离子的锚定作用,体系的锂离子迁移数提高至0.80。得益于上述物理阻挡与传输动力学的协同优化,采用PPL隔膜的Li||Li对称电池在0.5 mA cm<sup>-2</sup>下实现了1000 h的长效稳定循环;此外,所组装的LFP||Li全电池在经历200次充放电循环后,容量保持率仍达到93%,有效延缓了电池的性能衰减。综上所述,本研究不仅制备了一种适用于固液混合锂金属电池的多功能复合隔膜,更验证了面向正、负极差异化需求进行非对称定制这一设计理念的有效性。该工作为缓解高能量密度储能系统中的界面副反应及枝晶生长问题提供了一种可行的策略,在下一代高安全、长寿命二次电池的隔膜开发中具有一定的推广借鉴意义。

### 参考文献

- [1] J. B. Goodenough, K. S. Park The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective[J]. J Am Chem Soc 2013, 135(4), 1167-1176.
- [2] H. Kim, G. Jeong, Y. U. Kim, et al. Metallic anodes for next generation secondary batteries[J]. Chem Soc Rev 2013, 42(23), 9011-9034.
- [3] M. K. Aslam, Y. B. Niu, T. Hussain, et al. How to avoid dendrite formation in metal batteries: Innovative strategies for dendrite suppression[J]. Nano Energy 2021, 86, 106142.
- [4] G. X. Li Regulating Mass Transport Behavior for High-Performance Lithium Metal Batteries and Fast-Charging Lithium-Ion Batteries[J]. Adv Energy Mater 2021, 11(7), 2002891.
- [5] G. X. Li, Y. Gao, X. He, et al. Organosulfide-plasticized solid-electrolyte interphase layer enables stable lithium metal anodes for long-cycle lithium-sulfur batteries[J]. Nat Commun 2017, 8, 850.
- [6] J. X. Zheng, M. S. Kim, Z. Y. Tu, et al. Regulating electrodeposition morphology of lithium: towards commercially relevant secondary Li metal batteries[J]. Chem Soc Rev 2020, 49(9), 2701-2750.
- [7] B. L. Tong, X. F. Li Towards separator safety of lithium-ion batteries: a review[J]. Mater Chem Front 2024, 8(2), 309-340.
- [8] L. P. Zhang, X. L. Li, M. R. Yang, W. H. Chen High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: advances and perspective[J]. Energy Storage Mater 2021, 41, 522-545.
- [9] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, et al. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-

- ion batteries[J]. *Energ Environ Sci* 2014, 7(12), 3857-3886.
- [10] J. Nunes-Pereira, C. M. Costa, S. Lancers-Méndez Polymer composites and blends for battery separators: State of the art, challenges and future trends[J]. *J Power Sources* 2015, 281, 378-398.
- [11] Y. Feng, M. Wang, L. Gao, et al. Novel fast ionic conductor ceramic composite separator for high-performance safe Li-ion power batteries[J]. *Journal of Materiomics* 2022, 8(6), 1184-1190.
- [12] C. Shi, J. Dai, S. Huang, et al. A simple method to prepare a polydopamine modified core-shell structure composite separator for application in high-safety lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science* 2016, 518(15), 168-177.
- [13] J. H. Dai, C. Shi, C. Li, et al. A rational design of separator with substantially enhanced thermal features for lithium-ion batteries by the polydopamine-ceramic composite modification of polyolefin membranes[J]. *Energ Environ Sci* 2016, 9(10), 3252-3261.
- [14] C. Likitaporn, P. Prathumrat, N. Senthilkumar, et al. Engineering the separators for high electrolyte uptakes in Li-ion batteries[J]. *J Energy Storage* 2024, 101, 113861.
- [15] J. Li, L. Chen, F. Wang, et al. Anionic metal-organic framework modified separator boosting efficient Li-ion transport[J]. *Chemical Engineering Journal* 2023, 451, 138536.
- [16] C. Yang, H. Tong, C. Luo, et al. Boehmite particle coating modified microporous polyethylene membrane: A promising separator for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources* 2017, 348, 80-86.
- [17] W. K. Shin, D. W. Kim High performance ceramic-coated separators prepared with lithium ion-containing SiO<sub>2</sub> particles for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources* 2013, 226, 54-60.
- [18] Z. Yan, H. Y. Pan, J. Y. Wang, et al. Enhancing cycle stability of Li metal anode by using polymer separators coated with Ti-containing solid electrolytes[J]. *Rare Metals* 2021, 40(6), 1357-1365.
- [19] F. He, W. Tang, X. Zhang, et al. High Energy Density Solid State Lithium Metal Batteries Enabled by Sub - 5 μm Solid Polymer Electrolytes[J]. *Adv Mater* 2021, 33(45), 105329.
- [20] W. Zhou, S. Wang, Y. Li, et al. Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte[J]. *J Am Chem Soc* 2016, 138(30), 9385-9388.
- [21] Y. Q. Zhu, Y. J. Gao, C. H. Cui, et al. A strong-surface-polarity separator enables dendrite-free lithium metal anodes via coordinated garnet electrolyte[J]. *Chemical Engineering Journal* 2023, 477, 147041.
- [22] R. B. Suo, L. J. Xie, J. S. Liao, et al. Enhanced Charge Separation in a PAN/ZnO Nanocomposite for Promoted Photocatalytic Hydrogen Evolution[J]. *Acs Appl Energy Mater* 2024, 7(14), 5668-5678.
- [23] X. L. Fan, L. Chen, O. Borodin, et al. Non-flammable electrolyte enables Li-metal batteries with aggressive cathode chemistries [J]. *Nat Nanotechnol* 2018, 13(8), 715-+.
- [24] J. Bae, K. Choi, H. Y. S. Song, et al. Reinforcing Native Solid-Electrolyte Interphase Layers via Electrolyte-Swellable Soft-Scaffold for Lithium Metal Anode[J]. *Adv Energy Mater* 2023, 13(16), 203818.