



固态电解质湿法 PE 挤出隔膜的应用研究

郭占星, 李 坤, 马文献, 杨 欢, 侯丹丹, 赵壮壮
(河北金力新能源科技有限公司, 河北 邯郸 057150)

摘 要: 为满足商用电池对隔膜的性能需求, 针对传统湿法聚乙烯 (PE) 制膜体系下 PE 隔膜离子电导率低、孔隙率低、电解液亲和性差、难以润湿的缺点, 使用固态电解质磷酸钛铝锂 (LATP) 作为挤出添加剂, 改善已经商业化的传统湿法 PE 隔膜的性能, 构建了固态电解质-PE 复合膜。给出了明确的工艺实施方案并提供了具体的工艺参数。此外, 研究了不同添加量的固态电解质 (20%、50%) 对隔膜性能产生的影响, 根据性能得到了最优添加量为 20%, 结果表明固态电解质添加量为 20% 时, 隔膜的孔隙率由纯 PE 膜的 45.74% 提升至 55.84%; 且微观下隔膜的孔径更大, 隔膜截面有明显的固态电解质颗粒形成占位, 此外隔膜的电解液润湿性得到了提升, 接触角从 40.4 降低到 34.1; 吸液率由 80% 提升到 105%, 表现出优异的物理性能。另外分别对纯 PE 膜、复合膜进行了离子电导率测试和电化学测试, 结果表明, 复合膜的离子电导率由纯 PE 膜的 0.897 mS/cm 提升到 2.137 mS/cm, 且复合膜的扣式电池电阻率更低, 循环时间更长, 倍率充放电性能更优异。

关键词: 固态电解质; 磷酸钛铝锂 (LATP); 湿法 PE 隔膜; 离子电导率; 润湿性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0398

中图分类号: TM 91

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 09-3525-10

Application of solid-state electrolytes in wet-process PE extruded separators

GUO Zhanxing, LI Kun, MA Wenxian, YANG Huan, HOU Dandan, ZHAO Zhuangzhuang
(Gellec Energy Co., Ltd, Handan 057150, Hebei, China)

Abstract: To meet the performance requirements of next-generation commercial batteries and overcome the limitations of traditional wet-processed polyethylene (PE) separators, such as low ionic conductivity, low porosity, poor electrolyte affinity, and inadequate wettability, this study introduces the solid-state electrolyte lithium aluminum titanium phosphate (LATP) as an extrusion additive to enhance the performance of commercially available wet-processed PE separators. A solid-state electrolyte-PE composite membrane was successfully fabricated, and a practical fabrication process with specific processing parameters is presented. The effects of different LATP loadings (20% and 50%) on the properties of the composite separator were systematically investigated. The optimal performance was achieved at a LATP loading of 20%. The results indicate that, at a 20% LATP loading, the porosity of the separator increased from 45.74% for the pure PE membrane to 55.84% for the composite membrane. Microscopic characterization revealed large pore sizes and the presence of distinct LATP

收稿日期: 2026-05-11; 修改稿日期: 2026-06-22。

第一作者: 郭占星 (1997—), 男, 工程师, 主要研究方向为锂离子电池电极/电解质界面, E-mail: gzx@gellec.com; 通信作者: 李坤, 工程师, 主要研究方向为锂离子电池电极/电解质界面, E-mail: 1272900057@qq.com。

引用本文: 郭占星, 李坤, 马文献, 等. 固态电解质湿法 PE 挤出隔膜的应用研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(9): 3525-3534.

Citation: GUO Zhanxing, LI Kun, MA Wenxian, et al. Application of solid-state electrolytes in wet-process PE extruded separators[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(9): 3525-3534.

particles within the cross-section of the separator. Furthermore, the electrolyte wettability of the separator was significantly improved, with the contact angle decreasing from 40.4° to 34.1° and the electrolyte uptake increasing from 80% to 105%, demonstrating enhanced physicochemical properties. Additionally, ionic conductivity measurements and electrochemical evaluations were conducted on both the pure PE membrane and the composite membrane. The results showed that the ionic conductivity of the composite membrane increased from 0.897 mS/cm for the pure PE membrane to 2.137 mS/cm. Moreover, coin cells assembled with the composite membrane exhibited lower resistivity, longer cycle life, and superior rate capability.

Keywords: solid-state electrolyte; LATP; TIPS PE separator; ionic conductivity; wettability

随着现代储能技术的不断发展, 社会对于储能电池的性能需求也在不断增加, 新型高比容量、快速充放电电池成为许多企业和高校研究的目标^[1]。隔膜是二次电池中的重要组成部件, 电子电导率低, 隔绝了电池正负极的直接接触; 锂离子通过隔膜的微孔结构在电池正负极之间传输实现充放电, 现代的隔膜材料一般采用高强度的聚乙烯(PE)与聚丙烯(PP), 其拉伸定型后拥有极高的强度, 其优异的强度一定程度上阻止了电极表面金属枝晶的持续生长, 防止金属枝晶刺穿隔膜引发电池内部短路, 保证了安全性。隔膜的性能对新一代电池的开发具有关键影响。传统湿法聚乙烯(PE)隔膜通常采用热致相分离法(TIPS)制备, 并通过双向拉伸工艺形成具有均匀孔径分布的微孔结构^[2]。然而, 由于PE材料本身属于非极性聚合物, 其对电解液的亲和性较差, 离子电导率偏低, 且电解液难以在隔膜表面均匀浸润。此外, PE隔膜的破膜温度较低(约 130°C), 在高温环境下易发生熔融闭孔, 进而引发显著的热收缩问题, 严重影响其高温尺寸稳定性, 甚至可能诱发电池内部短路, 存在安全隐患^[3-6]。针对上述性能缺陷, 需要对湿法PE隔膜改性优化, 以满足新一代电池对隔膜材料在高安全性、高稳定性及良好电解液相容性等方面的应用需求。

为改善聚乙烯(PE)隔膜的性能缺陷, 当前主流的改性方案主要包括表面涂覆法和多层共挤法^[7-9]。表面涂覆法通过在PE基膜表面引入功能层实现性能优化^[10], 例如涂覆聚偏氟乙烯(PVDF)以增强隔膜与电极的界面相容性, 提高电解液的浸润性与利用率^[11]; 涂覆氧化铝(Al_2O_3)等陶瓷材料则可显著提升隔膜的热稳定性与高温尺寸稳定性, 同时增强其机械强度^[12-13]。多层共挤法则通过多层

共挤出工艺, 将不同功能的聚合物层复合形成多层结构隔膜, 以典型的PE-PP-PE三层共挤复合隔膜为例, 其利用中间层聚丙烯(PP)的高破膜温度与外层PE的低闭孔温度, 实现了更宽的安全窗口, 满足高安全性隔膜的应用需求。

上述改性方法在实际工业生产中通常需要配备专业的涂覆设备及专门的生产工段, 这在一定程度上增加了企业的管理成本与生产成本。因此, 在湿法PE隔膜挤出过程中, 通过有目的地添加功能性原料以实现原位改性, 成为一种兼具可行性与经济性的技术路径。例如, 在超高分子量聚乙烯(UHMWPE)原料中引入低分子量聚乙烯组分, 可有效降低隔膜的闭孔温度^[14]; 在PE基体中添加二氧化硅(SiO_2)无机粒子, 能够调控隔膜的表面及截面微观形貌, 进而优化其孔径结构与分布^[15-16]。这类共混改性方法无需额外涂覆工序, 有助于在维持生产效率的同时降低综合制造成本。

固态电解质是近年来电池储能技术的研究重点, 具有很好的发展前景, 当前固态电解质主要有氧化物固态电解质、硫化物固态电解质与聚合物固态电解质几种发展方向^[17-18], 其中氧化物固态电解质具有安全性高、便于加工的优势, 成为了主流的固态电解质。氧化物固态电解质是一种具有多种晶格结构的无机金属粒子, 锂离子通过其在晶格内跳跃(空位、间隙、协同机制)进行传输^[19]。固态电解质目前主要有两个技术难点: 一是固态电解质离子电导率仍然较低(相比于液态电解质); 二是固态电解质与电极界面接触性差, 阻抗较高^[20]。这些问题阻碍了全固态电池的进一步商业化应用。

为克服湿法PE隔膜与氧化物固态电解质的应用局限性, 结合两者各自的优势, 本工作提出了一

种新的湿法PE复合隔膜的制备方式,将氧化物固态电解质作为挤出添加剂,添加到湿法PE熔融挤出过程中,构建了一种离子电导率高、表面大孔径、孔隙率高的无机-有机复合隔膜。该设计借助固态电解质提升了湿法PE隔膜的离子电导率,而且固态电解质颗粒作为占位提升了湿法PE隔膜的孔隙率与表面孔径,增强了隔膜的电解液润湿性,改善了电极-电解质界面,优化了PE隔膜的性能。此外,本工作对几种不同固态电解质添加量的复合隔膜进行了性能研究,研究了固态电解质添加量对湿法PE制备工艺的影响,为该复合隔膜的进一步商业化应用提供了数据支撑和理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 试剂与仪器

PE: PE-4012,工业级,塞拉尼斯;液体石蜡油(LP),工业级,浙江正信;磷酸钛铝锂(LATP),工业级,蓝固新能源科技有限公司;二氯甲烷(DCM),工业级,鲁西化工;酞酸酯偶联剂,分析纯,轩浩新材料;锂离子电池电解液:电池级,1 mol六氟磷酸锂(LiPF_6)溶于碳酸二乙酯(DMC):碳酸乙烯酯(EC):碳酸甲乙酯(EMC)体积比为1:1:1,多多试剂;锂箔:电池级,深圳科晶;NCM,电池级,深圳科晶;炭黑Super p,电池级,深圳科晶;黏结剂PVDF,电池级,深圳科晶。

双螺杆挤出机,美芝隆机械有限公司;静态双向拉伸机,威海海朝机械有限公司;电烘箱,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 实验过程

首先将LATP粉体与LP在常温下烧杯中进行预混合搅拌1 h,搅拌前加入酞酸酯偶联剂,改善分散性。将PE、LP按80:20的质量比投入PE粉料,并在挤出机缓存罐中搅拌30 min,随后将混合浆料送入双螺杆挤出机中挤出。搅拌罐温度设置为80℃,搅拌速度设置为50 r/min,混合浆料经齿轮泵加入挤出机进料口。经长径比为60,挤出机机筒温度为170~210℃(机筒2段170℃,3段190℃,4段210℃,5~13段195℃),螺杆转速为200 r/min的同向双螺杆挤出机熔融、塑化,挤出模头温度为195℃,挤出冷却温度为15℃,收卷为复合膜铸片。在静态双向拉伸机上对铸片双向拉

伸,拉伸温度为135℃,拉伸预热时间为300 s,拉伸倍率为8×8。拉伸后的复合隔膜浸入二氯甲烷中萃取300 s,之后放入烘箱,烘干表面二氯甲烷,得到成品复合隔膜。根据PE与LATP的质量比,分别制备干料占比(干料为PE+LATP) LATP添加量为0%、20%、50%的样品,以此制备隔膜样品并命名为PE-LATP0, PE-LATP20, PE-LATP50。如图1所示。

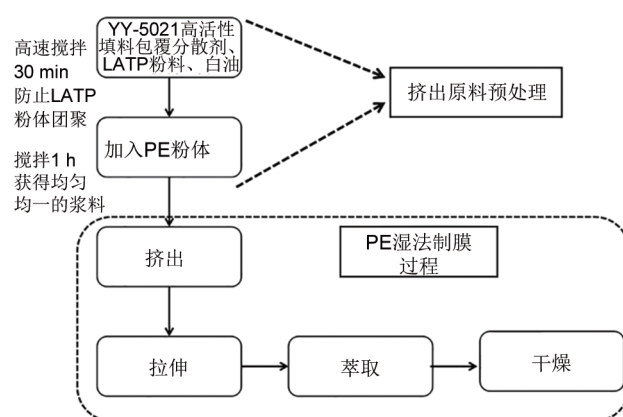


图1 PE-LATP固态电解质隔膜制备流程

Fig. 1 Preparation process of PE-LATP solid-state electrolyte separator

1.3 测试与表征

1.3.1 SEM测试

使用热场发射扫描电镜(SEM, JSM-7800F, 日本)进行SEM测试,测试前将成品膜裁剪成10 mm×10 mm大小,用镊子将其粘到有导电胶的样品台上,喷金抽真空,进行SEM热场发射扫描电镜表征,测试时分别放大1000倍、5000倍、15000倍。

1.3.2 接触角测试

使用接触角测试仪(DAT1122, Biolin Scientific, 芬兰)进行接触角测试,将隔膜样品平整粘在玻璃板表面,在室温下使用接触角测量仪测试样品和电解液的接触角,拍摄数码照片并记录接触角数值。

1.3.3 离子电导率测试

使用离子电导率分析仪测试浸满电解液的隔膜阻抗,用来分析复合隔膜对锂离子的传输效果,本工作裁剪为6 cm×4 cm的矩形试样并测量厚度,通过离子电导率分析仪测试其四层隔膜的内阻并记录,然后使用式(1)得到复合隔膜的离子电导率。

$$\rho = \frac{l}{RA} \quad (1)$$

式中, ρ 为离子电导率, S/cm; R 为单层电荷转移电阻, Ω ; A 为界面接触面积, cm^2 ; l 为隔膜的厚度, cm。

1.3.4 透气度测试

使用王研式透气仪测试隔膜透气值, 将隔膜裁成 20 mm×200 mm 的长条试样, 分别从左到右测试 5 个点, 取平均值, 得到隔膜的透气值。

1.3.5 孔隙率测试

根据原材料 PE 的密度计算, 0.955 g/cm^3 , 将隔膜裁成 4 cm×6 cm 的矩形试样。使用电子天平 (ME55 梅特勒托利多公司) 称量样品重量, 然后使用马尔测厚仪测量矩形试样厚度, 取 4 个点求平均值, 然后按式(2)计算孔隙率:

$$\text{POR} = \left[1 - \frac{\frac{m}{0.955 \text{ g/cm}^3}}{6 \times 4 \times l} \right] \times 100\% \quad (2)$$

式中, POR 为孔隙率, %; m 为试样质量, g; l 为试样厚度, cm。

1.3.6 电化学性能测试

使用纯金属锂箔直径 16 mm 作为负极, 使用 NCM 作为正极材料, 按照 NCM、导电剂、黏结剂 PVDF 以 8:1:1 (质量比) 制作正极浆料, 使用 NMP 作为分散剂, 将搅拌均匀的浆料涂覆于直径 12 mm 的铝箔上, 放入烘箱 100°C 下烘干 12 h 作为正极。将正负极片与隔膜组装到扣式电池里, 滴加锂离子电池电解液至完全浸润隔膜, 组装后静置 12 h 准备测试。

使用蓝电测试系统 (CT3002A, LAND, 中国) 对静置后的扣式电池以 1 C (220 mA/g) 的电流密度进行循环测试。以 0.1 C、1 C、1 C、3 C、5 C 的电流密度对扣式电池进行倍率性能测试, 以上测试的截止电压为 4.2 V。

使用辰华电化学工作站 CHI660e 对 Li-NCM 扣式电池进行了循环前的 CV 测试与阻抗 EIS 测试, CV 测试扫描范围为 1~5 V, 扫速为 10 mV/s , 阻抗 EIS 的扫描频率范围为 0.01 Hz~100 kHz, 交流振幅为 10 mV, 测试在开路电压下进行。

2 结果与讨论

2.1 复合隔膜的形貌分析

为了直观对比不同添加量的固态电解质对 PE 隔膜的影响, 分别对 0%、20%、50% LATP 添加量的

PE 膜进行了表面和截面形貌表征, 如图 2(a)~(c) 所示, 拍摄了刚挤出冷却后的铸片的照片, 纯 PE 膜是纯白色的, 表面光滑, 证明 PE 熔体进行了完整的冷却结晶过程, 形成了稳定的铸片结构, 而添加 LATP 的铸片 b 与铸片 c, 则表现出明显的棕黄色, 且随着 LATP 添加量的提升, 铸片的颜色也加深了, 从表面照片来看, 50% 添加量的 PE 铸片表面粗糙, 这说明 LATP 颗粒在挤出冷却时会干扰 PE 的冷却结晶过程, 产生大量的缺陷结构, 导致铸片表面粗糙不均匀, 这样会导致铸片拉伸后性能分布不均匀, 产生大量的问题区域, 影响隔膜的正常使用。SEM 的微观结果也验证了这一结论, 纯 PE 拉伸后的膜 [图 2(a)] 表面是典型的湿法 PE 隔膜, 呈现致密的微孔网状形貌, 伴随有拉伸不完全导致的粗筋; 而添加了 LATP 的膜 [图 2(e)~(f)] 表面有明显的突起, 这说明固态电解质在这个突起位置聚集, 产生了闭孔区域, 这部分闭孔区域由于 LATP 的聚集填充表现得特别致密。观察图 2(e)、(f) 的闭孔区域, 发现 50% 添加量的复合隔膜闭孔区域更致密。这对表面光学照片的结论形成了有效验证, 证明了 LATP 的添加会影响铸片拉伸后的隔膜形貌, 过量的添加会形成大量的闭孔区域, 会影响隔膜的离子电导率。根据观察复合隔膜的截面形貌 [图 2(g)~(i)], 纯 PE 拉伸隔膜截面比较均匀致密, 而 LATP 的添加会使隔膜内部出现空腔区域, 添加量越多, 空腔区域越多, 这说明 LATP 在挤出拉伸过程中会聚集在 PE 隔膜内部, 形成占位空腔。从以上结果可以看出, LATP 稳定存在于 PE 隔膜中, 明显改变了 PE 隔膜的外观形貌。LATP 粉料的粒径分布与分散均一性, 是决定复合隔膜基础形貌的关键调控因素。本研究基于对隔膜微观形貌的系统表征及挤出成型工艺的实际验证, 对 LATP 的基本物性做出了要求 (表 1), 为大规模工业化生产提供了技术标准。

为了验证 LATP 在复合隔膜里的表面分布情况, 对 PE-LATP20 进行了 EDS 元素分析, 由图 3 可以看出, LATP 对应的 P、Ti、Al 元素在 mapping 图像中均匀分布在整个表面, 这说明 PE-LATP 复合膜中 LATP 的分布较为均匀, 这种均匀分布有利于锂离子的均匀传输, 不会由于锂离子的过量堆积在电极表面产生尖锐的枝晶区域。因此 PE-LATP20 隔膜在调控锂离子均匀沉积, 抑制锂枝晶的迅速生长方面有天然的优势。

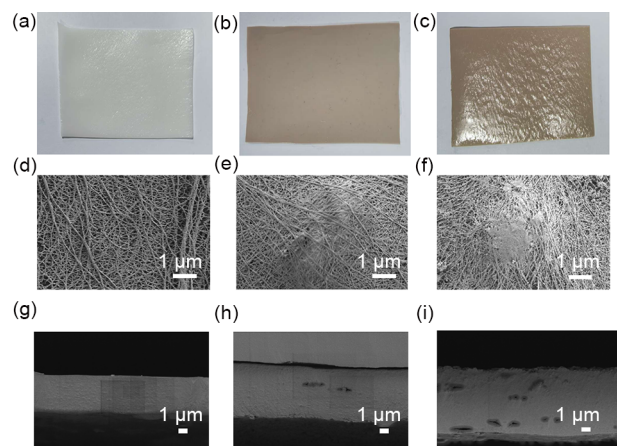


图2 PE-LATP0、PE-LATP20、PE-LATP50的形貌图：
(a)~(c) 不同 LATP 添加量的 PE 铸片表面照片；(d)~(f) 不同
LATP 添加量的 PE 成膜后表面 SEM 照片；(g)~(i) 不同
LATP 添加量的 PE 成膜后截面 SEM 照片

Fig. 2 Morphology of PE-LATP0, PE-LATP20, and PE-LATP50: (a)–(c) Surface photographs of cast PE sheets with different LATP additive amounts; (d)–(f) Surface SEM images of PE films after formation with different LATP additive amounts; (g)–(i) Cross-sectional SEM images of PE films after formation with different LATP additive amounts

2.2 复合隔膜的物性分析

为了探究 LATP 添加对隔膜物性的影响，对一些隔膜的基本物性做出了对比，见表 2，随着 LATP 添加量的逐步增加（质量分数由 0% 增至 50%），隔膜呈现出以下规律性变化趋势：厚度由

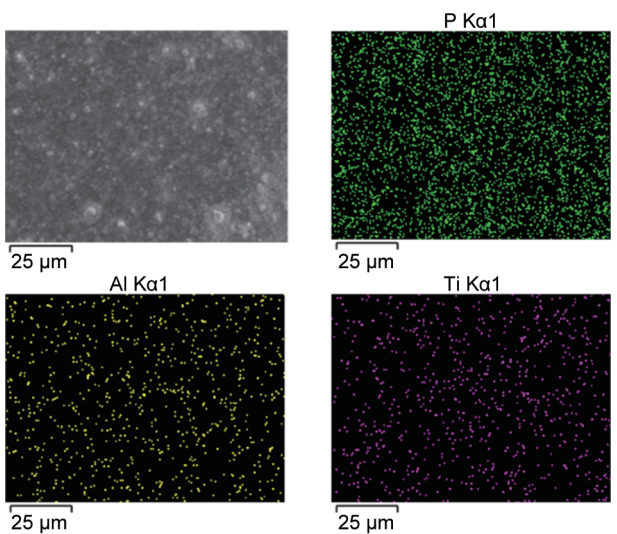


图3 PE-LATP 复合膜的表面 EDS 元素分析
Fig. 3 Surface EDS elemental analysis of PE-LATP composite Separator

8.64 μm 增至 11.98 μm，表明 LATP 的引入有效增加了隔膜的整体厚度；透气性能由 178.50 s/100 mL 显著降低至 77.00 s/100 mL，说明气体透过阻力下降；孔隙率从 45.74% 上升至 59.71%，平均孔径亦由 0.03 μm 略增至 0.04 μm；力学性能方面，纵向（MD）与横向（TD）拉伸强度分别由 1579.50 kgf/cm² 及 1282.00 kgf/cm² 大幅下降至 647.00 kgf/cm² 与 500.00 kgf/cm²，同时针刺强度由 3.17 N 降低至 1.28 N。

表 1 LATP 基本物性要求

Table 1 Fundamental property specifications for LATP			
项目	单位	指标要求	影响因素
一次粒径（D50）	nm	≤200	影响离子传输通道及隔膜孔隙均匀性
二次粒径（D90）	μm	≤5.0	防止粉料团聚堵塞进料过滤器，磨伤铸片辊
比表面积（BET）	m ² /g	<100	过高会吸附大量白油，导致黏度失控
振实密度	g/cm ³	≥0.60	过低则喂料体积波动大，影响螺杆扭矩稳定
pH（去离子水悬浮液）	—	6.5~7.5	避免设备腐蚀
水分含量	ppm	≤50	防止 LATP 水解及挤出气泡缺陷
表面性质	—	经偶联剂改性	与白油混合搅拌后，静置 1 h 无沉降分层

表 2 样品基本物性测试数据

Table 2 Testing data for basic physical properties of samples							
样品	厚度/μm	透气/(s/100 mL)	孔隙率/%	孔喉/μm	拉伸强度 MD/(kgf/cm ²)	拉伸强度 TD/(kgf/cm ²)	针刺强度/N
PE-LATP0	8.64	178.50	45.74	0.03	1579.50	1282.00	3.17
PE-LATP20	10.61	95.00	55.84	0.03	954.00	939.50	1.79
PE-LATP50	11.98	77.00	59.71	0.04	647.00	500.00	1.28
PE-AL ₂ O ₃ 20	10.23	101.00	55.2	0.03	1023.21	982.55	1.56
PE-SiO ₂ 20	10.56	98.00	53.6	0.02	1005.26	993.61	1.68

上述变化趋势表明, L ATP在PE基体中主要起到物理占位作用, 其颗粒分布于隔膜内部, 可在后续工艺中形成额外空腔, 从而提升隔膜的整体孔隙率与平均孔径。孔隙结构的优化有利于降低气体透过阻力, 体现为透气值的显著下降。L ATP的引入亦对PE基体的结晶结构与力学性能产生显著影响。在拉伸过程中, L ATP颗粒可能干扰PE分子链的完全取向与规整排列, 导致晶体结构完整性下降, 从而削弱隔膜的机械强度与韧性。在实际应用中, 这些低强度的隔膜可能无法满足隔膜安全生产的防护枝晶作用, 因此需要控制L ATP的添加量, 避免因隔膜强度过低导致隔膜力学性能失效引发安全问题。另外, 还在挤出过程中增加了其他的无机填料, 如 Al_2O_3 与 SiO_2 , 结果表明其他的惰性填料能够起到相似的占位扩孔作用, 且其他无机填料的复合隔膜物性与L ATP复合膜相似。

2.3 复合隔膜的接触角分析

为验证L ATP改性复合隔膜在电池体系中所展现的优异电极/电解质界面相容性, 对系列复合隔膜进行了电解液接触角测试^[21], 结果如图4所示。PE-L ATP0、PE-L ATP20与PE-L ATP50隔膜的接触角分别为 40.4° 、 36.9° 与 34.1° 。测试结果表明, 经L ATP修饰后的复合隔膜相较于纯PE隔膜对锂离子电解液具有显著增强的亲和性。纯PE隔膜因其非极性的有机高分子聚合物本质, 且在拉伸成型过程中表面高度取向排列, 缺乏亲液性官能团, 导致其表面能较低、电解液润湿性较差, 接触角较大。与之相反, L ATP复合隔膜表现出多重界面改善机制: 首先, L ATP颗粒的引入在隔膜表面构建了微纳级粗糙结构, 其形成的微孔与缝隙可通过毛细作用主动促进电解液的渗透与铺展; 其次, L ATP与PE基体之间形成的多级孔隙结构, 为电解液的储存与离子传输提供了丰富的空间与通道, 宏观上体现为吸液率与浸润速率的显著提升; 最后, L ATP作为无机金属氧化物颗粒, 表面富含羟基等极性活性基团, 其在复合隔膜表面的分布为体系引入了大量亲液位点, 进一步增强了隔膜对电解液的亲和能力^[22-23]。

更小的接触角意味着电解液能够在隔膜表面实现更均匀、更快速的铺展, 这有助于在电池内部建立更为均匀的界面电场分布, 从而避免因电场局部集中导致的锂离子通量不均匀现象。锂枝晶的生长往往倾向于在锂离子通量较高的区域发生, 因此均

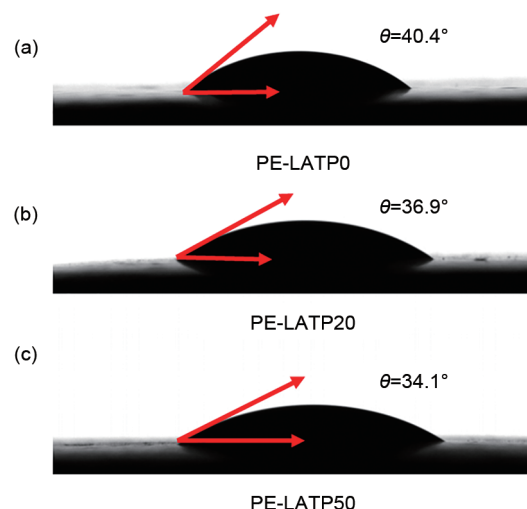


图4 不同隔膜样品与电解液的接触角

Fig. 4 Schematic diagram of contact angles between different separator samples and the electrolyte

匀的润湿行为可有效抑制枝晶的形核与生长。同时, 良好的润湿性能够优化电极与电解质之间的界面接触状态, 降低锂离子在界面处的迁移能垒, 有效减少界面阻抗, 从而提升电池的倍率性能与循环稳定性^[24]。

2.4 复合隔膜的离子电导率分析

为了验证复合隔膜对锂离子传输的积极作用, 将复合隔膜样品, 并加入锂离子电池电解液润湿, 并分别测试了隔膜样品的离子电导率, 见表3, PE-L ATP50的离子电导率为 2.708 mS/cm , 大于PE-L ATP0和PE-L ATP20的离子电导率(分别为 2.137 mS/cm 和 0.897 mS/cm), 这说明复合隔膜中大量的L ATP作为锂离子的传输位点, 极大提升了锂离子的传输效率, 从以上结果可以看出, 掺杂L ATP后的PE隔膜拥有优异的传输促进能力, 能够降低界面阻抗, 提升离子迁移速率, 进而提升电池的循环性能。

此外, 测试了PE-L ATP隔膜的电子电导率。结果如表4和图5所示, L ATP作为一种金属氧化物, 相比纯PE聚合物膜具有更高的电子导电性, 这在一定程度上会导致电池的自放电。隔膜在加L ATP后, 电子电导率有所上升, 且L ATP含量越高, 隔膜的电子电导率越高。不过, 隔膜的整体绝缘性能仍然保持良好。由于其他的惰性填料(Al_2O_3 、 SiO_2)没有与L ATP相似的离子传导机制, 因此所对应的隔膜的离子电导率并没有提高。

表 3 不同隔膜样品的阻抗和离子电导率

Table 3 EIS spectra and ionic conductivity of for different diaphragm samples

隔膜	厚度/ μm	阻抗/ Ω				$R^2>0.995$	单层隔膜阻值/ Ω	离子电导率/(mS/cm)
		1层	2层	3层	4层			
PE	7.82	0.0925	0.1250	0.1644	0.2005	0.9987	0.0363	0.8972
PE-LATP20	11.28	0.0937	0.1116	0.1365	0.1588	0.9961	0.0220	2.1371
PE-LATP50	13.19	0.0946	0.1116	0.1335	0.1550	0.9969	0.0203	2.7081
PE- Al_2O_3 20	10.58	0.0930	0.1283	0.1706	0.2130	0.9981	0.0402	1.0966
PE- SiO_2 20	11.23	0.1106	0.1494	0.1968	0.2350	0.9982	0.0421	1.1114

表 4 不同隔膜样品的阻抗和电子电导率

Table 4 Impedance and electronic conductivity of different diaphragm samples

样品名	阻值 R/Ω	厚度/ cm	界面接触面积/ cm^2	电子电导率/(S/cm)
PE-LATP0	2158	0.000716	2.001	1.65811×10^{-7}
PE-LATP20	1398	0.001201	2.001	4.29328×10^{-7}
PE-LATP50	763.6	0.001201	2.001	6.88498×10^{-7}

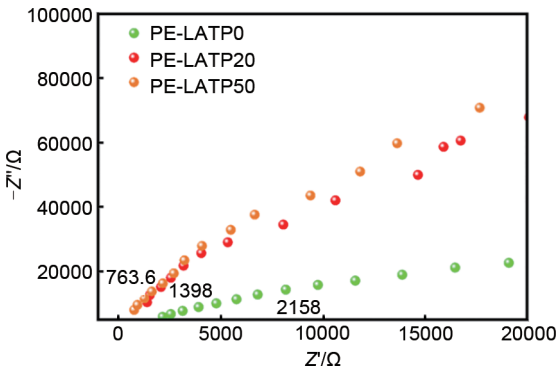


图 5 SS||SS 电池的 EIS 阻抗图

Fig. 5 EIS of SS||SS symmetric cells

2.5 复合隔膜的电化学性能分析

使用复合隔膜组装了 NCM/Li 全电池并测试了其电化学性能。如图 6 所示，采用 PE-LATP20 复合隔膜的电池在 250 次循环后仍能保持约 250 mAh/g 的比容量，且充放电效率维持到 99%，容量保持率不低于 80%，显著优于使用普通 PE 隔膜的电池（40 次循环后容量衰减超过 80%）与 PE-LATP50 隔膜的电池（60 次循环后容量衰减率超过 80%）。结果显示，PE 隔膜在电池循环过程中的过快衰减是由于锂枝晶的大量生长与死锂结构的大量产生，死锂结构引发了锂离子在传输过程中的大量损失，而大量生长的锂枝晶则会破坏隔膜结构，导致微短路，持续累积的微短路使电池容量迅速降低^[25]。而 PE-LATP50 的容量在 60 次循环以后也迅速降低，PE-LATP50 隔膜中存在大量的缺陷区域，在电池循环中这些缺陷区域影响了隔膜的机械强度，无法

抑制锂枝晶的迅速增长引发电池短路，上述结果说明性能提升主要源于 PE-LATP20 稳定的隔膜结构对电池循环过程中界面稳定性的积极影响。

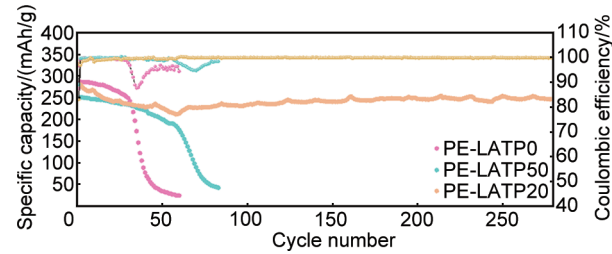


图 6 复合隔膜的电池循环性能

Fig. 6 Battery performances of composite separator

此外，对全电池进行了不同电流密度下的倍率性能测试（0.1 C、1 C、3 C、5 C，1 C=220 mAh/g）。采用 PE-LATP20 复合隔膜的电池表现出更优异的倍率性能（图 7），在各电流密度下的平均容量高于 PE-LATP50 与 PE 隔膜，PE 隔膜在 5 C 电流密度下发生失效，比容量趋近于 0，这说明在高电流密度下，PE 隔膜无法进行稳定的锂离子传输，严重影响了电池的性能。表明 PE/LATP 复合隔膜在大电流密度下保持了较稳定的锂离子传输，并增强电极/电解质界面的稳定性。

以上结果说明隔膜材料在循环过程中保持电化学稳定，且对正负极材料本身反应机制无干扰。PE-LATP 复合隔膜通过提升离子电导率、优化界面离子传输动力学，显著增强了 NCM/Li 全电池的长循环稳定性与倍率性能，具有良好的实用性。

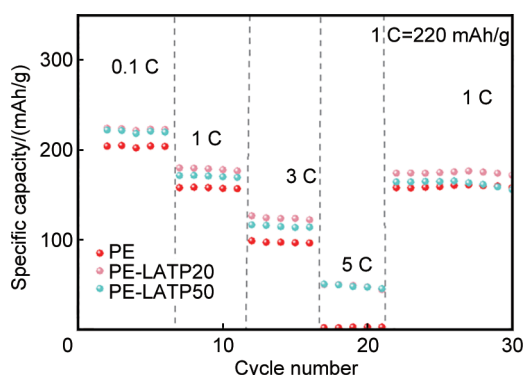


图7 复合隔膜的电池在不同电流密度下的倍率性能
Fig. 7 Rate performance of batteries with composite separators at different current densities

对Li-NCM电池的循环前后阻抗进行了分析,如图8(a)、(b)所示,循环之前PE-LATP隔膜电池阻抗较低,这是由于LATP提供了一定的离子电导率,导致隔膜阻抗比纯PE膜电池更低,循环之后,PE-LATP隔

膜电池阻抗仍然低于纯PE膜,这说明LATP并没有与电解液或电极产生有害的副反应导致隔膜副产物积累,引发隔膜阻抗上升,此外PE-LATP50的界面电阻比PE-LATP20与纯PE的更大,相比之下,PE-LATP50隔膜电池在EIS谱中表现为第一个半圆明显大于纯PE和PE-LATP20,说明其界面电荷转移电阻显著增大。这是由于过量的LATP与锂金属表面发生反应,生成了较厚的钝化层,从而阻碍了界面离子传输。这证明少量的LATP(20%)添加会提升隔膜的电化学性能。此外,由图8(c)、(d)可以看出,纯PE隔膜电池循环后锂金属表面产生了大量杂乱无章的锂金属枝晶。相比之下,采用PE-LATP20复合隔膜电池循环30圈后的锂金属表面的锂沉积层更加均匀、致密,仅观察到均匀的大块圆饼状锂沉积物,且未出现明显的枝晶丛生或苔藓状结构。整体表面平整度明显优于纯PE。

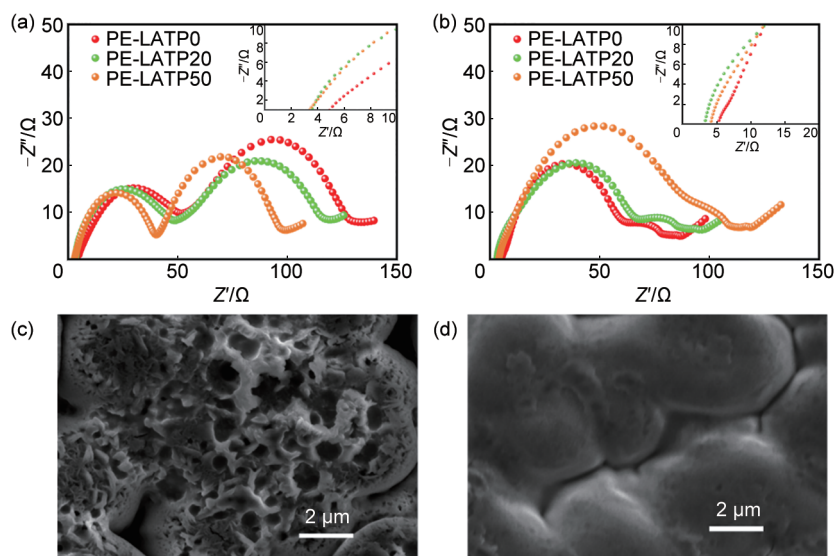


图8 Li-NCM全电池的阻抗分析:(a)循环前及(b)30圈循环后;Li-NCM全电池的SEM形貌分析:(c)循环前及(d)循环后

Fig. 8 EIS and SEM analysis of Li-NCM full cells: (a) (b) before cycling; (c) (d) after 30 cycles

综上所述,通过对循环后锂金属负极形貌的SEM与EIS表征,直接证实了PE-LATP20复合隔膜能够显著抑制锂枝晶的生长,提高锂金属负极的界面稳定性。这与循环性能的结果高度一致,进一步充实了本工作关于LATP改善隔膜/电极界面兼容性的结论。

3 结论

通过在PE熔融挤出湿法制膜工艺上的改良,

添加了LATP固态电解质作为挤出填料,制备了PE-LATP复合隔膜,改善了纯PE隔膜的性能,并获得了以下结论。

(1) 微观性能优化: LATP在PE内部起到了空间占位作用, LATP提升了隔膜的孔隙率、优化了孔径结构,使隔膜对锂离子电解液的亲和性提升,电解液能够更好地润湿和分散电解液,这样降低了电池电极与电解质之间的界面阻抗,优化了锂离子的传输路径,减少了锂枝晶的产生,但是过量的

LATP添加会影响PE拉伸成膜的晶体结构完整性,产生大量的缺陷区,降低隔膜的机械强度,影响隔膜的安全使用。

(2) 电化学性能优化: LATP作为一种固态电解质,其自身拥有优异的锂离子传输能力,它们分布在电池隔膜的内部,充当锂离子迁移的“接力队员”,大幅提升了隔膜的离子电导率,使得离子传输速率变快,提升了锂离子电池的循环性能与倍率性能。

(3) 工艺流程优化: 传统的半固态电解质隔膜通常将固态电解质涂覆于隔膜上,工序较多、成本较高,而本研究直接将LATP作为挤出填料,优化简化了固态电解质隔膜的制备方式,为PE湿法隔膜的改性提供了思路。

参考文献

- [1] LIU H L, YANG F, XIANG M, et al. Development of multilayer polypropylene separators for lithium-ion batteries via an industrial process[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(30): 11611-11620. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c01577.
- [2] LIU H, GU J, FAN H G, et al. Thermal conversion performance, kinetic mechanism, and products of electric vehicle lithium battery diaphragms[J]. Energy Conversion and Management, 2023, 295: 117612. DOI: 10.1016/j.enconman.2023.117612.
- [3] WANG C, WU X Y, YUAN W, et al. New understanding toward lithium morphologic evolution in lithium metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(48): 2408758. DOI: 10.1002/adfm.202408758.
- [4] HE X F, LIU X, HAN Q, et al. A liquid/liquid electrolyte interface that inhibits corrosion and dendrite growth of lithium in lithium-metal batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(16): 6397-6405. DOI: 10.1002/anie.201914532.
- [5] HUANG Y F, YANG H T, GAO Y, et al. Mechanism and solutions of lithium dendrite growth in lithium metal batteries[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2024, 8(5): 1282-1299. DOI: 10.1039/d3qm01151h.
- [6] 唐玲玲, 权家友, 茆汉军, 等. 退火对PE-UHMW湿法锂离子电池隔膜的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 71-78.
TANG L L, QUAN J Y, MAO H J, et al. Effect of annealing on PE-UHMW wet process lithium ion battery separators[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 71-78.
- [7] YANG L, GAO X X, LI J J, et al. Anchoring carbon spheres on titanium dioxide modified commercial polyethylene (PE) separator to suppress lithium dendrites for lithium metal batteries [J]. Small, 2024, 20(27): 2310915. DOI: 10.1002/sml.202310915.
- [8] SHENG L, XU R, ZHANG H, et al. The morphology of polyethylene (PE) separator for lithium-ion battery tuned by the extracting process[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 873: 114391. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114391.
- [9] PARK S, CHOI S, LIM J, et al. Highly thermally conductive ceramic-coated separators with aluminum nitride for mitigating thermal runaway in lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 513: 162732. DOI: 10.1016/j.cej.2025.162732.
- [10] FAN Z X, CHEN X Y, SHI J J, et al. Functionalized separators boosting electrochemical performances for lithium batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2025, 17(1): 128. DOI: 10.1007/s40820-024-01596-x.
- [11] 辛煜, 许远远, 吴于松, 等. 聚偏氟乙烯及其共聚物涂覆聚烯烃隔膜的研究进展[J]. 浙江化工, 2024, 55(7): 7-14.
XIN Y, XU Y Y, WU Y S, et al. Research progress on poly(vinylidene fluoride) and its copolymers coated on polyolefin separators[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2024, 55(7): 7-14.
- [12] 朱享仪, 胡彦杰. 火焰燃烧制备纳米氧化铝及其在锂电池隔膜涂覆中的应用研究[J]. 现代化工, 2025, 45(11): 87-91, 98.
ZHU T Y, HU Y J. Preparation of nano-alumina by flame spray pyrolysis and application in separator coating for lithium-ion batteries[J]. Modern Chemical Industry, 2025, 45(11): 87-91, 98.
- [13] SU M M, CHEN Y F, WANG S Q, et al. Bifunctional separator with high thermal stability and lithium dendrite inhibition toward high safety lithium-ion batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(5): 107553. DOI: 10.1016/j.cclet.2022.05.067.
- [14] 胡逸伦, 王新威, 张玉梅, 等. 均匀设计优化湿法制备PE-UHMW锂离子电池隔膜[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3): 56-61.
HU Y L, WANG X W, ZHANG Y M, et al. Optimized wet fabrication process of PE-UHMW lithium ion battery separators via uniform design[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3): 56-61.
- [15] ZHANG Y L, LU J H, JIN Z Q, et al. Covalently anchoring an ultrathin conformal SiO_x coating on polyolefin separator for enhanced lithium metal battery performance[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(11): 2417160. DOI: 10.1002/adfm.202417160.
- [16] 宋季岭, 郑斌, 郭建兵, 等. PVDF/PVDF-HFP/SiO₂复合隔膜的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(10): 24-31.
SONG J L, ZHENG B, GUO J B, et al. Preparation and performances of PVDF/PVDF-HFP/SiO₂ composite separators[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 24-31.
- [17] WANG Z Y, ZHAO C Z, SUN S, et al. Achieving high-energy and high-safety lithium metal batteries with high-voltage-stable solid electrolytes[J]. Matter, 2023, 6(4): 1096-1124. DOI: 10.1016/j.matt.2023.02.012.
- [18] 禹江彬, 袁紫薇, 陈潇川, 等. 硫化物全固态锂电池负极界面优化策略研究进展[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2026, 43(1): 1-13.
YU J B, YUAN Z W, CHEN X C, et al. Research progress on anode interfacial optimization strategies for sulfide-based all-solid-state lithium metal batteries[J]. Journal of Anhui University of Technology (Natural Science), 2026, 43(1): 1-13.
- [19] BALAIS M, KIM K J, CHU H, et al. Emerging processing guidelines for solid electrolytes in the era of oxide-based solid-

- state batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2025, 54(19): 8925-9007. DOI: 10.1039/d5cs00358j.
- [20] GAO X R, XING Z, WANG M Y, et al. Comprehensive insights into solid-state electrolytes and electrode-electrolyte interfaces in all-solid-state sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 60: 102821. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.102821.
- [21] ZOU Z H, YIN M J, YIN P, et al. Facile preparation of surface-modified polypropylene nanofiber separators with enhanced ionic transport and welding performance for lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2024, 127: 109774. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.109774.
- [22] TANG C, FAN Z J, DING B, et al. Functional separator with poly (acrylic acid)-enabled Li_2CO_3 -free garnet coating for long-cycling lithium metal batteries[J]. Small, 2025, 21(1): 2407558. DOI: 10.1002/sml.202407558.
- [23] HE J Y, HU G L, CHEN J, et al. Ultrahigh stability of lithium batteries improved by methoxy-modified graphdiyne composite separators[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 511: 161941. DOI: 10.1016/j.cej.2025.161941.
- [24] WANG J P, SUN M Z, LANG F, et al. Unlocking ultra-long cycle stability of Li metal electrode by separators modified by porous red phosphorus nanosheets[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(20): 2501402. DOI: 10.1002/adfm.202501402.
- [25] LIU S X, LIU Q, CHENG P, et al. Polydopamine chelate modified separators for lithium metal batteries with high-rate capability and ultra-long cycling life[J]. Advanced Science, 2025, 12(25): 2501155. DOI: 10.1002/advs.202501155.