

勃姆石纳米片增强锂离子电池隔膜性能研究

冯 崑^{1,2}, 朱 勇¹, 张凯强¹, 陈 长¹, 刘 宇², 高彦峰¹

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 采用勃姆石涂覆改性聚烯烃隔膜可以提升锂离子电池的隔膜热稳定性和电解液润湿性。本工作通过简单的水热法合成了平均粒径约为 150 nm 的勃姆石纳米片, 并采用刮涂法涂覆在聚乙烯(Polyethylene, PE)隔膜表面。该涂覆隔膜的孔隙率达到 46.6%、吸液率为 138.9%、离子电导率为 0.47 mS/cm 和锂离子迁移数为 0.42, 使得该隔膜组装的锂离子电池具有较好的循环稳定性, 在 1C(1C=150 mA/g)的电流密度下循环 100 次后仍能保留 93.7%的放电比容量。同时, 勃姆石纳米片涂覆的隔膜的孔结构分布均匀, 优化了锂离子传输通量, 抑制了锂枝晶。

关 键 词: 勃姆石; 锂离子电池; 隔膜; 多孔涂层; 粒径分布

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Boehmite Nanosheets-coated Separator with Enhanced Performance for Lithium-ion Batteries

FENG Kun^{1,2}, ZHU Yong¹, ZHANG Kaiqiang¹, CHEN Zhang¹, LIU Yu², GAO Yanfeng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: It has received extensive attention to modify polyolefin separator by boehmite coating for the improvement of thermal stability and electrolyte wettability, but how to affect the electrochemical performance of the boehmite-coated separators is unclear. In this work, boehmite nanosheets with a mean particle size of 150 nm were synthesized by a simple hydrothermal method, and these nanosheets were coated on the surface of polyethylene (PE) separator by a scraper. The boehmite nanosheet-coated separator has porosity of 46.6%, electrolyte uptake of 138.9%, ionic conductivity of 0.47 mS/cm, and lithium-ion transference number of 0.42. The battery assembled with this separator exhibits good cycling stability, retaining 93.7% discharge specific capacity after 100 cycles at 1C (1C= 150 mA/g). Meanwhile, the boehmite nanosheet-modified separator has a uniformly distributed pore structure, which optimizes the lithium-ion transport flux and suppresses the formation of lithium dendrites.

Key words: boehmite; lithium-ion battery; separator; porous coating; particle size distribution

锂离子电池(Lithium ion batteries, LIBs)作为一种能量密度高、循环稳定性优异、充放电电压平台高的电化学储能器件^[1-3], 已经广泛应用在电脑、移动电源以及电动汽车等领域^[4-5]。锂离子电池主要由

收稿日期: 2022-01-27; 收到修改稿日期: 2022-03-22; 网络出版日期: 2022-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(51873102); 上海市教委创新计划(2019-01-07-00-09-E00020)

National Natural Science Foundation of China (51873102); Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (2019-01-07-00-09-E00020)

作者简介: 冯 崑(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: fengkun@shu.edu.cn

FENG Kun, male, Master candidate. E-mail: fengkun@shu.edu.cn

通信作者: 高彦峰, 教授. E-mail: yfgao@shu.edu.cn; 刘 宇, 研究员. E-mail: yuliu@mail.sic.ac.cn

GAO Yanfeng, professor. E-mail: yfgao@shu.edu.cn; LIU Yu, professor. E-mail: yuliu@mail.sic.ac.cn

正极、负极、电解液和隔膜组成^[6]。其中隔膜是一种多孔膜,在隔开锂离子电池正负极的同时为锂离子传输提供通道^[7]。目前最常用的是聚合物基隔膜(聚乙烯(PE),聚丙烯(Polypropylene, PP)和 PE/PP 多层膜)。它们成本低廉,电化学稳定性出色。然而,聚合物基隔膜存在熔点低(PE(136 °C), PP(160 °C))、孔隙率低、电解液润湿性能和热稳定性差等缺点^[8-9]。此外,随着高能量密度和高放电容量锂电池的发展,如何进一步提升隔膜的性能是一个值得关注的问题^[10]。

隔膜表面改性是解决上述问题的常用方法^[11]。陶瓷材料,如二氧化钛(TiO₂)^[12-13]、二氧化硅(SiO₂)^[14-15]、氧化铝(Al₂O₃)^[16-17]和氧化锆(ZrO₂)^[18]等,具有优异的电解液润湿性能和热稳定性,适用于锂离子电池隔膜改性^[19]。近年,勃姆石(γ -AlOOH)以其硬度相对更低以及分散性能更加优异获得了广泛关注^[20]。Wang 等^[21]将 1.4 μm 的勃姆石颗粒涂覆在 PE 隔膜两侧,将 PE 隔膜 0.55 mS/cm 的离子电导率提升至 1.00 mS/cm,但是实际使用效果有限,在 1C 的电流密度下循环 200 次后,勃姆石涂覆隔膜组装的 LiNi_{0.3}Co_{0.3}Mn_{0.3}O/Li 电池初始放电比容量仅能保持 75%。Choi 等^[22]研究发现,相比 530 nm SiO₂,采用 40 nm SiO₂涂覆的 PET 隔膜可以为离子迁移提供更短的路径,从而使得组装的 LiCoO₂/Li 电池拥有更好的循环稳定性(1C 电流密度下循环 100 次初始放电比容量保持 92.3%)。

本研究拟采用水热法合成小粒径的勃姆石,将其制备成分散液涂覆在 PE 隔膜一侧,提高隔膜热稳定性,同时改善隔膜的电解液润湿性,进而提升隔膜电化学性能。

1 实验方法

1.1 实验原料

九水硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O, AR, Greagent), 氢氧化钠(NaOH, AR, Greagent), 聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA, AR, 阿拉丁), *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP, AR, 阿拉丁), 正十六烷(AR, 阿拉丁), 丙烯酸铵盐类分散剂 BYK-LPC20992, 有机硅表面活性剂类润湿剂 BYK-LPX20990, 聚丙烯酸酯类黏接剂 BYK-LPC22346 购买自毕克化学; 聚偏氟乙烯(Poly(vinylidene fluoride), PVDF)购买于法国阿科玛; 导电炭黑(Super P), 磷酸铁锂(LiFePO₄, LFP)购买于赛博化学网; 以 1 mol/L LiPF₆的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(体积比 1:1)溶液为电解液, 购买于多多化学

网; 勃姆石纳米颗粒(BG-601, 平均粒径 500 nm, 比表面积 9~16 m²/g)购买自安徽壹石通有限公司; PE 隔膜(厚度 9 μm)购买自韩国 SK 公司; 铝箔(厚度 20 μm)购买自泰州市亚骏电池材料有限公司。

1.2 勃姆石纳米片的合成

室温下,称取 15.6 g Al(NO₃)₃·9H₂O 加入 100 mL 去离子水中,搅拌溶解。然后在持续搅拌下,缓慢滴加 4 mol/L NaOH 溶液,直至 pH8。之后将混合溶液转移至水热釜中,200 °C 水热反应 24 h,自然冷却至室温后取出,用去离子水离心洗涤 3 次后,在 60 °C 下干燥 12 h,得到勃姆石纳米片。

1.3 隔膜制备

将 0.1 g PVA 溶于 9.9 g 水,加入润湿剂 BYK-LPX20990,分散剂 BYK-LPC20992 以及黏结剂 BYK-LPC22346,最后加入 2 g 勃姆石粉末搅拌均匀得到涂覆浆料。采用刮涂的方法将浆料涂覆在 PE 隔膜的一侧,60 °C 下烘干 10 h,得到勃姆石涂覆隔膜。其中,商用勃姆石纳米颗粒涂覆 PE 隔膜记为 PE-AlOOH_{NP},自制勃姆石纳米片涂覆 PE 隔膜记为 PE-AlOOH_{NS}。控制涂覆湿膜厚度使干燥后的勃姆石纳米颗粒涂层和纳米片涂层厚度均为 3 μm 左右。

1.4 LFP 正极片制备

将 LFP 粉末、导电炭黑、PVDF 按照 8:1:1 的质量比混合均匀,加入适量 NMP 制备成浆料,利用 100 μm 涂膜器将其涂覆在铝箔表面,80 °C 真空干燥 10 h 后得到 LFP 正极片,活性物质的载量约为 1.2 mg/cm²,然后将其裁切成 ϕ 14 mm 的圆片放入手套箱备用。

1.5 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对水热产物进行物相分析;采用 Zetasizer Nano 型马尔文粒度仪对制备的勃姆石纳米片进行粒径分布表征;通过场发射电子显微镜(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)及原子力显微镜(Atomic force microscope, AFM)表征勃姆石纳米片形貌;通过 FE-SEM 观察隔膜表面形貌;通过数显测厚仪测量隔膜厚度;观察隔膜在不同温度下暴露 0.5 h 后的尺寸变化,评估隔膜的热稳定性;利用接触角测量仪测量电解液对隔膜表面的接触角表征电解液润湿性;称量隔膜被正十六烷浸润前后的质量,根据式(1)^[23]计算隔膜孔隙率(P)。

$$P = \frac{M_1 - M_0}{\rho V} \times 100\% \quad (1)$$

式中, M_0 (g)为隔膜的初始质量, M_1 (g)为浸润后的隔

膜质量, ρ 为正十六烷的密度(0.773 g/cm^3), $V(\text{cm}^3)$ 为隔膜的体积; 吸液率(EU)通过称量隔膜被电解液浸润前后的质量, 根据式(2)^[24]计算得到。

$$\text{EU} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $W_0(\text{g})$ 和 $W_1(\text{g})$ 分别为隔膜浸泡电解液前后的干重和湿重。隔膜的离子电导率 $\sigma(\text{mS/cm})$ 通过组装不锈钢(Stainless steel, SS, 直径 15.8 mm, 厚度 1 mm) 对称电池 SS/SS 进行电化学阻抗谱 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测量 (频率范围为 $0.1 \sim 10^6 \text{ Hz}$), 根据式(3)计算得到。

$$\sigma = \frac{d}{R_b \times S} \quad (3)$$

式中, $d(\text{cm})$ 为隔膜的厚度, $S(\text{cm}^2)$ 为不锈钢电极和隔膜的有效接触面积, $R_b(\Omega)$ 为隔膜体电阻。锂离子迁移数 t_{Li^+} 使用锂片(Li)组装 Li/Li 对称电池采用恒电位极化法进行测试^[24], 根据式(4)计算得到。

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_1(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_1 R_1)} \quad (4)$$

式中, $I_0(\text{mA})$ 为初始的电流值, $I_1(\text{mA})$ 为极化 2000 s 后的电流值, $R_0(\Omega)$ 和 $R_1(\Omega)$ 分别为极化前后的界面阻抗, ΔV 为极化时施加的偏压, 为 10 mV。

组装 SS/Li 电池, 采用线性扫描伏安法(Linear

sweep voltammetry, LSV)测试电化学稳定性, 扫描电压范围为 2.5~6 V, 扫描速率为 5 mV/s。上述电池均使用 CR2032 电池壳, 在充满氩气($\text{H}_2\text{O} < 10^{-6}$, $\text{O}_2 < 10^{-6}$)的手套箱(Mikrouna, Super 1220/750/900)中进行组装(涂层侧朝向负极), 采用 Autolab(瑞士万通)测试电化学性能。

通过电池测试系统(CT2001A, 武汉)测试 LFP/Li 电池的倍率和循环性能, 电压范围为 2.5~4.2 V, 倍率测试的电流密度为 0.2C、0.5C、1C、2C 和 4C; 循环测试充放电电流密度均为 1C。

2 结果与讨论

2.1 勃姆石纳米片的晶体结构及粒度表征

XRD 显示所合成的水热产物的所有衍射峰均与 $\gamma\text{-AlOOH}$ (PDF#21-1307)的标准图谱吻合(图 1(a))。 $2\theta=12.5^\circ$ 、 28.2° 和 38.3° 处的衍射峰分别对应(020)、(120)和(031)晶面。图中没有出现杂峰, 说明合成的产物为纯相的勃姆石。粒径分析表明合成的勃姆石纳米片的粒径主要集中在 40~400 nm 之间, 平均粒径约为 150 nm(图 S1); 通过 FE-SEM 和 AFM 进一步表征勃姆石纳米片的表面形貌(图 1(b,c)), 合成的勃姆石呈长约 150 nm, 宽约 30 nm, 厚度约 5 nm 的长条片状形貌。

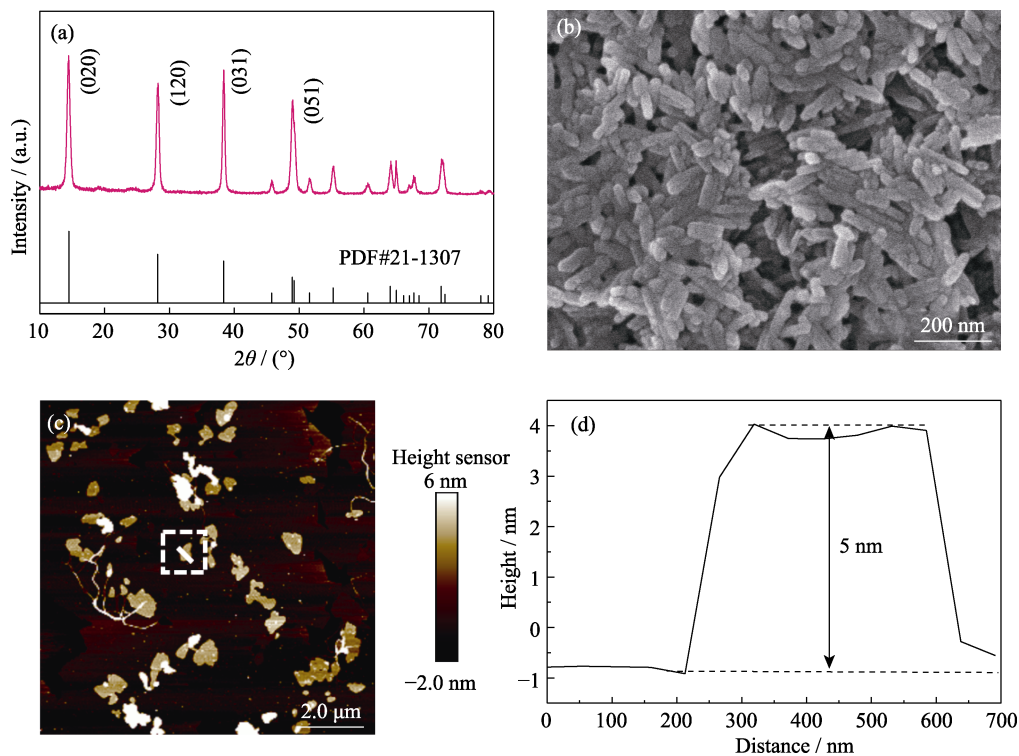


图 1 勃姆石纳米片的(a)XRD 图谱、(b)SEM 照片、(c)AFM 照片和(d)高度剖面图

Fig. 1 (a) XRD pattern, (b)SEM image, (c)AFM image, and (d) cross-sectional height profile of boehmite nanosheets

2.2 隔膜的物理性质表征

不同隔膜表面形貌如图 2(a~c)所示, PE 隔膜表面不均匀地分布着相互连接的微米和亚微米通孔(图 2(a))。PE-AIOOH_{NP}(图 2(b))和 PE-AIOOH_{NS}(图 2(c))表面被勃姆石均匀覆盖。PE-AIOOH_{NP} 和 PE-AIOOH_{NS} 表面均有大量亚微米的孔隙。同时, 在较高放大倍数下, PE-AIOOH_{NS} 表面有大量的纳米孔(图 2(c)插图), 孔隙一方面能够增强隔膜对电解液的吸收, 另一方面能为锂离子传输提供更多通道, 增强锂离子的传输性能。

通过测试电解液在隔膜上的接触角验证隔膜对电解液的润湿性能。如图 2(d~f)所示, PE 的接触角为 53.1°, PE-AIOOH_{NP} 和 PE-AIOOH_{NS} 的接触角分别为 8.4°和 8.1°; 同时, 电解液在 PE-AIOOH_{NS} 上的润湿区域最大(图 2(d~f)插图), 吸液率最高(表 S1), 表明 PE-AIOOH_{NS} 具有优秀的电解液润湿性。这主要是因为勃姆石表面存在羟基, 粒径更小的勃姆石纳米片比表面积更大, 暴露的羟基更多, 提升了隔膜对电解液的润湿性。

当锂离子电池暴露在较高温度下时, 隔膜的热稳定性是阻止正负极直接接触和避免短路的关键, 对电池的安全性具有重要意义。本工作将三种隔膜裁切成直径为 19 mm 的圆片, 在 130 和 150 °C 烘箱中加热处理 30 min, 通过观察隔膜的收缩来评价其热稳定性(图 2(g~i))。初始状态(25 °C)下, 三种隔膜

均为白色(图 2(g)), 在 130 °C 放置 30 min 后, 三种隔膜边缘均出现细微卷曲, 但是没有发生明显收缩(图 2(h)), 而在 150 °C 放置 30 min 后, PE 和 PE-AIOOH_{NP} 均出现较大程度的收缩(图 2(i))。处理后 PE 隔膜变透明, 表明 PE 已完全熔化, 使得隔膜的孔隙闭合, 这与差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)测试(图 S2)结果一致。相较而言, PE-AIOOH_{NS} 的收缩幅度较小, 表现出较好的热稳定性。这可能是因为勃姆石纳米片与隔膜基体贴合得更紧密, 同时纳米片层间具有较大的摩擦力, 在一定程度上抵消了 PE 基材熔化后产生的表面张力。

2.3 隔膜的电化学性能表征

离子电导率反应了锂离子穿过隔膜的内部阻力。对不同隔膜的体电阻进行表征, 如图 3(a)所示, 直线与 Z' 轴的截距为隔膜的体电阻。结果显示, PE 的体电阻为 1.06 Ω, PE-AIOOH_{NP} 和 PE-AIOOH_{NS} 分别为 1.37 和 1.31 Ω, 均大于 PE。这是因为 PE 的表面涂层等效于一个额外的电阻串联在 PE 基体上, 导致体电阻增大^[25]。通过公式(3)计算不同隔膜的离子电导率(表 S1), 发现 PE、PE-AIOOH_{NP} 和 PE-AIOOH_{NS} 隔膜对应的离子电导率分别为 0.43、0.45 和 0.47 mS/cm, 勃姆石涂层有效提高了隔膜的离子电导率, 这主要是因为勃姆石涂层增加了隔膜的电解液润湿性^[26]。

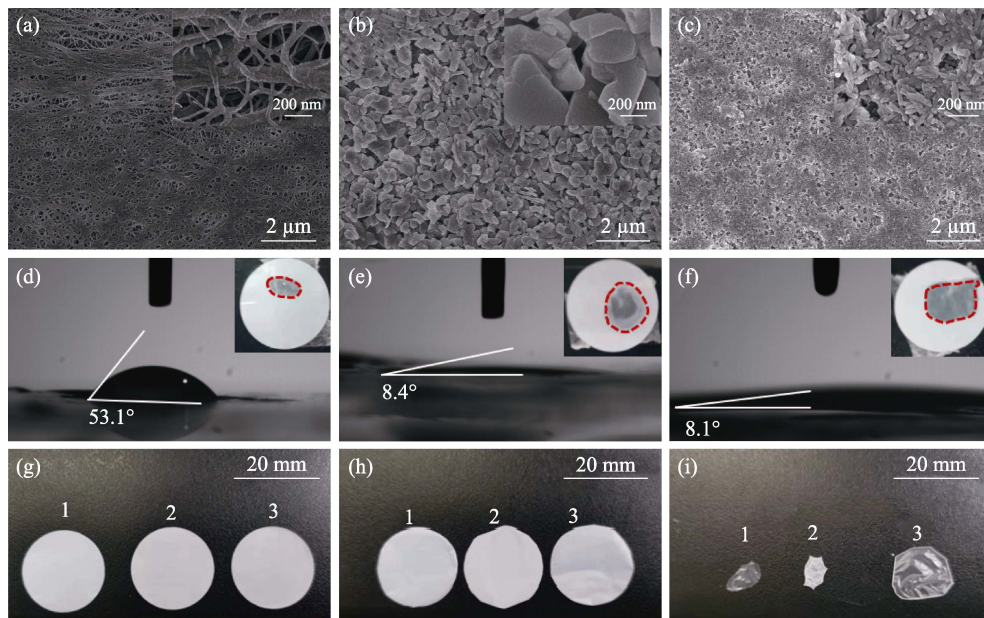


图 2 PE、PE-AIOOH_{NP} 和 PE-AIOOH_{NS} 的物理性质

Fig. 2 Physical properties of PE, PE-AIOOH_{NP} and PE-AIOOH_{NS}

Surface SEM images of (a) PE, (b) PE-AIOOH_{NP} and (c) PE-AIOOH_{NS}; Electrolyte contact angles of (d) PE, (e) PE-AIOOH_{NP} and (f) PE-AIOOH_{NS} with insets showing pictures of the electrolyte-wetted separators; (g) Initial photo of the separators at 25 °C; Photos of the separators after heat treatment at (h) 130 °C and (i) 150 °C for 30 min (1: PE, 2: PE-AIOOH_{NP}, 3: PE-AIOOH_{NS})

进一步测量隔膜的锂离子迁移数。根据式(4), PE-AIOOH_{NS}的 t_{Li^+} 为 0.42(图 3(b)), 大于 PE ($t_{Li^+}=0.15$, 图 S3)和 PE-AIOOH_{NP} ($t_{Li^+}=0.39$, 图 S4)。PE-AIOOH_{NS} 的锂离子迁移数更大可以归因于两方面原因: 一方面, 大量的亚微米和纳米孔为锂离子传输提供了丰富的通道; 另一方面, γ -AIOOH 纳米片更大的比表面积(68.4 m²/g)增强了 PF₆⁻ 阴离子与表面羟基之间的相互作用, 进一步增加了锂离子迁移数^[26]。

在组装 LFP/Li 电池之前, 通过测试不同隔膜组装的 SS/Li 电池的 LSV 曲线评估隔膜的电化学稳定性(图 3(c))。SS/PE/Li 电池的电流在扫描电压达到 4.9 V 后急剧上升, 而装有 PE-AIOOH_{NP} 和 PE-AIOOH_{NS} 隔膜的电池在 5.7 V 以下的阳极电位扫描过程中电流几乎没有变化。这说明 PE-AIOOH_{NP} 和 PE-AIOOH_{NS} 隔膜比 PE 隔膜拥有更加优异的电化学稳定性, 可以归因于勃姆石涂覆改性隔膜良好的电解液亲和性, 以及勃姆石涂层与电解液溶剂及阴离子之间良好的相互作用, 抑制了溶剂分子以及阴离子的分解^[27]。

为了评估隔膜对锂离子电池性能的影响, 将隔膜组装成 LFP/Li 电池测试其倍率性能(图 3(d))。装有 PE-AIOOH_{NS} 的电池在 0.2C、0.5C、1C、2C、4C 电流密度下放电比容量分别为 160.2, 156.5, 148.8, 136.2 和 118.2 mAh/g, 在各电流密度下均保持最高的放电比容量。这是因为 PE-AIOOH_{NS} 拥有更高的离子电导率和锂离子迁移数, 锂离子快速迁移降低了阴离子积累导致的电极极化, 促进了电池的化

学反应动力学^[27-28]。

进一步表征不同隔膜组装的 LFP/Li 电池在 1C 电流密度下, 预循环 1 次后的 EIS 图谱(图 3(e))。结果显示, LFP/PE-AIOOH_{NS}/Li 的电荷转移电阻 R_{ct} 最小, 说明 PE-AIOOH_{NS} 与电极的界面相容性最好。有趣的是, LFP/PE-AIOOH_{NP}/Li 的电荷转移电阻大于 LFP/PE/Li, 这和已有报道^[21]不同。这可以归因于涂层赋予隔膜优异的电解液亲和性和更长的锂离子迁移距离之间的竞争关系。由于 PE 基体较薄(9 μ m), 对于 PE-AIOOH_{NP}, 勃姆石纳米颗粒较大(500 nm), 隔膜孔隙率(42.4%)相较 PE(39.6%)来说增幅不大, 此时涂层导致的较长的锂离子迁移距离为主要作用, 导致 R_{ct} 增大; 对于 PE-AIOOH_{NS}, 勃姆石纳米片的粒径更小(150 nm), 隔膜的孔隙率较大(46.6%), 使得涂层赋予隔膜的电解液亲和性的积极影响更加明显, 导致 LFP/PE-AIOOH_{NS}/Li 的 R_{ct} 减小。

将隔膜组装成 LFP/Li 电池, 在 1C 的电流密度下循环 100 次评估隔膜对电池循环性能的影响。如图 3(f)所示, 在经历 100 次循环后, LFP/PE-AIOOH_{NS}/Li 电池的放电比容量仍然可以保持 138 mAh·g⁻¹(最高放电比容量的 93.7%), 明显高于 PE-AIOOH_{NP} (117.4 mAh·g⁻¹, 最高放电比容量的 84.6%), 表明 PE-AIOOH_{NS} 组装的电池具有优异的循环性能。这得益于隔膜更大的孔隙率以及良好的电解液润湿性, 使得电池的界面转移电阻更小, 促进了锂离子的迁移^[20]。

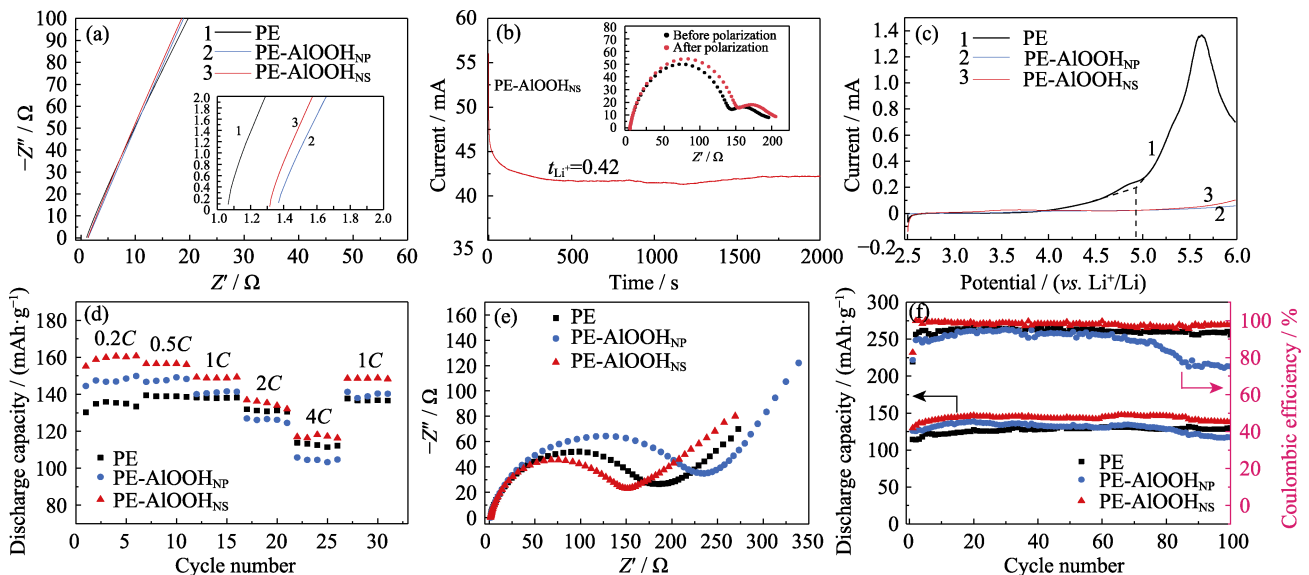


图 3 (a)不同隔膜组装的 SS/SS 电池的 Nyquist 图谱; (b)Li/PE-AIOOH_{NS}/Li 电池的计时电流曲线, 插图为极化前后的阻抗图; (c) 含有不同隔膜的 SS/Li 电池的 LSV 曲线; 不同隔膜组装的 LFP/Li 电池的(d)倍率性能, (e) EIS 图谱和(f)循环性能曲线
Fig. 3 (a)Nyquist plots of SS/SS cells assembled with different separators; (b) Chronoamperometry profile of Li/PE-AIOOH_{NS}/Li cell with inset showing EIS plots before and after polarization; (c) LSV curves of SS/Li cells assembled with different separators; (d) Rate capabilities, (e) EIS spectra and (f) cycle performances of LFP/Li cells with different separators

Colorful figures are available on website

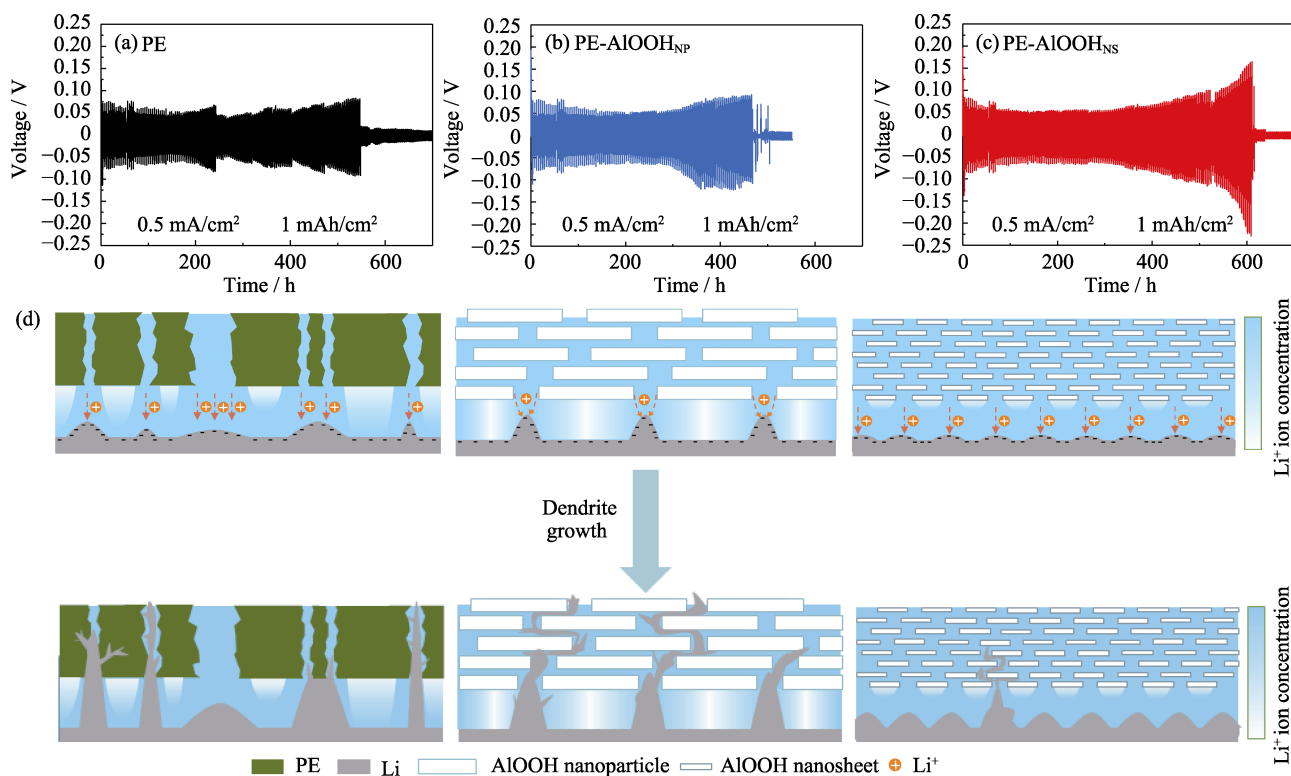


图 4 (a) PE, (b) PE-AIOOH_{NP}, (c) PE-AIOOH_{NS} 组装的 Li/Li 对称电池的电压曲线;(d)抑制锂枝晶机理示意图
Fig. 4 Voltage profiles of Li/Li symmetric cells assembled with (a) PE, (b) PE-AIOOH_{NP} and (c) PE-AIOOH_{NS}, and (d) schematic illustration of suppressing lithium dendrite formation

LIBs 工作时不可避免地在负极上锂枝晶会发生不可控生长,造成严重的安全问题^[26]。图 4(a~c) 是不同隔膜组装的 Li/Li 对称电池在 0.5 mA/cm² 电流密度下的充放电电压平台曲线。所有对称电池在 300 h 内均保持稳定的锂沉积/剥离循环,极化电压较小。之后,电压开始逐渐升高,这归因于固体电解质界面(Solid electrolyte interphase, SEI)膜不断被破坏和形成而导致的内阻增加^[29]。Li/PE/Li 对称电池的电压曲线在 540 h 左右突然急剧下降,这是锂枝晶穿透隔膜造成的内部短路^[30]。与 Li/PE/Li 相比, Li/PE-AIOOH_{NS}/Li 对称电池发生短路的时间推迟到 610 h,而基于 PE-AIOOH_{NP} 隔膜的锂沉积/剥离循环寿命意外缩短至 460 h。这一现象可以解释为:(1)隔膜表面的孔隙分布不均匀,使得阴极表面锂离子浓度存在差异,孔隙处锂离子浓度高,基体处锂离子浓度低^[31],这会导致锂不均匀沉积,尤其是在高电流密度下^[26]。大尺寸的勃姆石纳米颗粒覆盖了 PE 密集的孔结构,导致锂离子浓度分布更不均匀。在高浓度区域,更多锂离子得到电子,还原成核形成锂枝晶。随后,由于“尖端效应”,枝晶尖端会更快地生长,进而穿透 PE-AIOOH_{NP} 隔膜导致短路。(2)小尺寸的勃姆石纳米片可以构建均匀的孔结构,锂离子形成各向同性分布,有利于锂离子均匀沉积,从而抑制锂枝晶,延缓锂枝晶穿透隔膜的过程

(图 4(d))。

3 结论

研究采用水热法制备了平均粒径约为 150 nm 的勃姆石纳米片,将其制成分散液后涂覆于 PE 基体表面制备了 PE-AIOOH_{NS} 隔膜。对比商用的勃姆石纳米颗粒,PE-AIOOH_{NS} 隔膜表现出更优异的热稳定性;同时,PE-AIOOH_{NS} 隔膜有更高的孔隙率(46.6%)和吸液率(138.9%),导致隔膜的离子电导率提高和锂离子迁移数增大,使得 LFP/PE-AIOOH_{NS}/Li 电池展现出较好的循环性能(在 1C 电流密度下循环 100 次保留 93.7%的放电比容量)。同时,PE-AIOOH_{NS} 隔膜的孔结构分布均匀,优化了锂离子传输通量,抑制了锂枝晶。

补充材料:

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20220050> 查看。

参考文献:

[1] PENG L, WANG X, DAI J, *et al.* A reinforced ceramic-coated

- separator by overall-covered modification of electron-insulated polypyrrole for the safe performance of lithium-ion batteries. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, **5(4)**: 1884–1894.
- [2] LEE J, LEE C L, PARK K, *et al.* Synthesis of an Al₂O₃-coated polyimide nanofiber mat and its electrochemical characteristics as a separator for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, **248**: 1211–1217.
- [3] YUAN B, WEN K, CHEN D, *et al.* Composite separators for robust high rate lithium ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(32)**: 2101420.
- [4] HASSOUN J, PANERO S, REALE P, *et al.* A new, safe, high-rate and high-energy polymer lithium-ion battery. *Advanced Materials*, 2009, **21(47)**: 4807–4810.
- [5] DING Y, CANO Z P, YU A, *et al.* Automotive Li-ion batteries: current status and future perspectives. *Electrochemical Energy Reviews*, 2019, **2(1)**: 1–28.
- [6] HUANG X, HE R, LI M, *et al.* Functionalized separator for next-generation batteries. *Materials Today*, 2020, **41**: 143–155.
- [7] FRANCIS C F J, KYRATZIS I L, BEST A S. Lithium-ion battery separators for ionic-liquid electrolytes: a review. *Advanced Materials*, 2020, **32(18)**: 1904205.
- [8] ZHANG X, SUN Q, ZHEN C, *et al.* Recent progress in flame-retardant separators for safe lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2021, **37**: 628–647.
- [9] ZHANG S S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2007, **164(1)**: 351–364.
- [10] ZHANG H, SHENG L, BAI Y, *et al.* Amino-functionalized Al₂O₃ particles coating separator with excellent lithium-ion transport properties for high-power density lithium-ion batteries. *Advanced Engineering Materials*, 2020, **22(11)**: 1901545.
- [11] JIANG H, LIN X, WEI C, *et al.* Scalable synthesis of nano-sized Bi for separator modifying in 5V-class lithium metal batteries and potassium ion batteries anodes. *Small*, 2021, **18(4)**: 2104264.
- [12] XIANG H, CHEN J, LI Z, *et al.* An inorganic membrane as a separator for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(20)**: 8651–8655.
- [13] GAO H. The low-crystallinity PVDF/PMMA/PEG/TiO₂ type polymer diaphragm prepared by phase inversion method. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, **13**: 10751–10765.
- [14] CHEN H, LIN Q, XU Q, *et al.* Plasma activation and atomic layer deposition of TiO₂ on polypropylene membranes for improved performances of lithium-ion batteries. *Journal of Membrane Science*, 2014, **458**: 217–224.
- [15] LIANG J, CHEN Q, LIAO X, *et al.* A nano-shield design for separators to resist dendrite formation in lithium-metal batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59(16)**: 6561–6566.
- [16] JEONG H S, LEE S Y. Closely packed SiO₂ nanoparticles/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) layers-coated polyethylene separators for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(16)**: 6716–6722.
- [17] KIM P S, LE MONG A, KIM D. Thermal, mechanical, and electrochemical stability enhancement of Al₂O₃ coated polypropylene/polyethylene/polypropylene separator via poly(vinylidene fluoride)-poly(ethoxylated pentaerythritol tetraacrylate) semi-interpenetrating network binder. *Journal of Membrane Science*, 2020, **612**: 118481.
- [18] ZHANG Z, LAI Y, ZHANG Z, *et al.* Al₂O₃-coated porous separator for enhanced electrochemical performance of lithium sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 2014, **129**: 55–61.
- [19] XIAO W, SONG J, HUANG L, *et al.* PVA-ZrO₂ multilayer composite separator with enhanced electrolyte property and mechanical strength for lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 2020, **46(18)**: 29212–29221.
- [20] WANG Y, WANG Q, WEI X, *et al.* A novel three-dimensional boehmite nanowhiskers network-coated polyethylene separator for lithium-ion batteries. *Ceramics International*, 2021, **47(7)**: 10153–10162.
- [21] WANG Y, WANG Q, LAN Y, *et al.* Aqueous aluminide ceramic coating polyethylene separators for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2020, **345**: 115188.
- [22] CHOI E S, LEE S Y. Particle size-dependent, tunable porous structure of a SiO₂/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-coated poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite separator for a lithium-ion battery. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21(38)**: 14747–14754.
- [23] QI X, ZHANG Z, TU C, *et al.* Covalent grafting interface engineering to prepare highly efficient and stable polypropylene/mesoporous SiO₂ separator for Li-ion batteries. *Applied Surface Science*, 2021, **541**: 148405.
- [24] 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. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(17)**: 20125–20136.
- [25] ZHANG S S, FAN X, WANG C. Preventing lithium dendrite-related electrical shorting in rechargeable batteries by coating separator with a Li-killing additive. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(23)**: 10755–10760.
- [26] WANG J, LIU Y, CAI Q, *et al.* Hierarchically porous silica membrane as separator for high-performance lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2022, **34(3)**: 2107957.
- [27] ZHANG Y, QIU Z, WANG Z, *et al.* Functional polyethylene separator with impurity entrapment and faster Li⁺ ions transfer for superior lithium-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **607**: 742–751.
- [28] ZHANG X, HUI Z, KING S, *et al.* Tunable porous electrode architectures for enhanced Li-ion storage kinetics in thick electrodes. *Nano Letters*, 2021, **21(13)**: 5896–5904.
- [29] CHEN X, ZHANG R, ZHAO R, *et al.* A “dendrite-eating” separator for high-areal-capacity lithium-metal batteries. *Energy Storage Materials*, 2020, **31**: 181–186.
- [30] QIU Z, YUAN S, WANG Z, *et al.* Construction of silica-oxygen-borate hybrid networks on Al₂O₃-coated polyethylene separators realizing multifunction for high-performance lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2020, **472**: 228445.
- [31] YANG Y, ZHANG J. Layered nanocomposite separators enabling dendrite-free lithium metal anodes at ultrahigh current density and cycling capacity. *Energy Storage Materials*, 2021, **37**: 135–142.

补充材料:

勃姆石纳米片增强锂离子电池隔膜性能研究

冯 锐^{1,2}, 朱 勇¹, 张凯强¹, 陈 长¹, 刘 宇², 高彦峰¹

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

表 S1 不同隔膜的物理参数

Table S1 Physical parameters of different separators

	Thickness/ μm	Porosity/%	Electrolyte uptake /%	Bulk resistance / Ω	Ionic conductivity /($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Lithium-ion transference number
PE	9	39.6	84.6	1.06	0.43	0.15
PE-AlOOH _{NP}	12	42.4	112.5	1.37	0.45	0.39
PE-AlOOH _{NS}	12	46.6	138.9	1.31	0.47	0.42

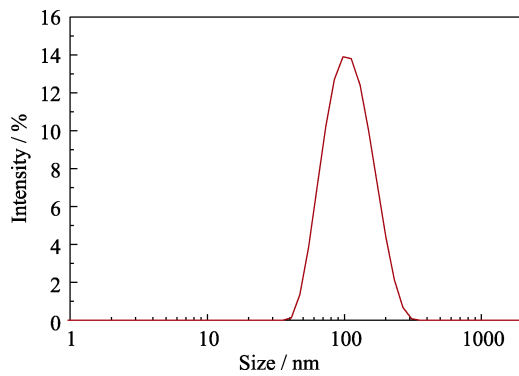


图 S1 勃姆石纳米片粒径分布图

Fig. S1 Particle size distribution of boehmite nanosheets

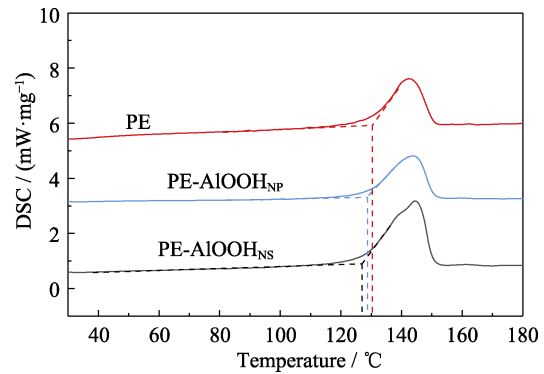


图 S2 不同隔膜的 DSC 曲线

Fig. S2 DSC curves of different separators

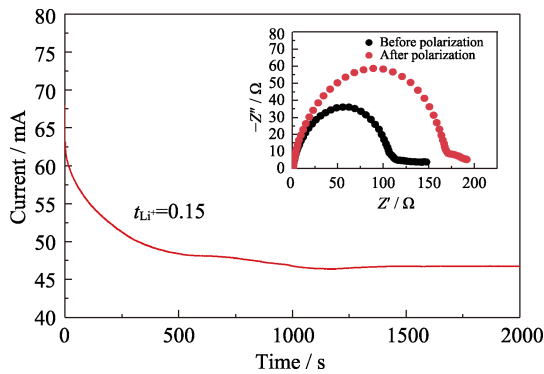


图 S3 Li/PE/Li 电池的计时电流曲线, 插图为极化前后的阻抗图

Fig. S3 Chronoamperometry profile of Li/PE/Li cell with inset showing the EIS plots before and after polarization

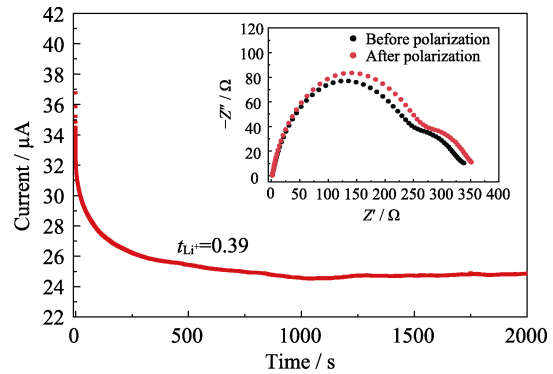


图 S4 Li/PE-AlOOH_{NP}/Li 电池的计时电流曲线, 插图为极化前后的阻抗图谱

Fig. S4 Chronoamperometry profile of Li/PE-AlOOH_{NP}/Li cell with inset showing the EIS plots before and after polarization