

高碘酸钠催化合成聚多巴胺改性聚丙烯复合隔膜及其在锂离子电池中的应用

陈悠然¹, 宋晓琪¹, 雷西萍¹, 于 婷²

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 湖北汽车工业学院汽车工程学院, 湖北 十堰 442002)

摘 要: 聚丙烯(PP)隔膜以优异的力学性能、耐电解液腐蚀性、高离子透过性、易加工性及低成本等优势被广泛应用于锂离子电池(LIBs)隔膜。然而, PP 隔膜与电解液亲和性欠佳, 且不具备抑制锂枝晶生长的功能, 限制了 LIBs 性能。本工作采用溶液聚合法, 在高碘酸钠(SP)的催化作用下快速制备聚丙烯/聚多巴胺(PP-PDA_x)复合隔膜, 并对其性能进行系统研究, 结果表明: 当改性时间为 4 h, PDA 纳米颗粒沉积量为 0.075 mg·cm⁻², 即 PP-PDA₄ 隔膜的电解液吸液率最大, 达 324%, 接触角降至 9°, 同时展现出最优的电化学性能, 其离子电导率为 0.51 mS·cm⁻¹。组装 LiFePO₄/PP-PDA₄ 隔膜/Li 扣式电池, 在 1 C 条件下 100 圈循环后放电容量仍保持 113.9 mA·h·g⁻¹。此外, PP-PDA₄ 隔膜展现出显著的抑制锂枝晶生长的能力。

关键词: 锂离子电池; 高碘酸钠; 聚丙烯隔膜; 聚多巴胺; 亲液性能

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3329-10

网络出版时间: 2025-09-23



近年来, 中国致力于推进绿色能源战略, 以应对气候变化和环境挑战, 提出了具有里程碑意义的“双碳”目标, 即在 2030 年前达到碳排放峰值, 2060 年前实现碳中和^[1]。锂离子电池(LIBs)凭借高能量密度、无记忆效应、绿色无污染等显著优势, 被广泛应用于各个领域^[2-3], 是目前应用范围最广的绿色电池^[4]。隔膜作为 LIBs 的 4 大主材之一, 是决定电池总体性能的关键因素, 其作用在于将正负极分隔开, 防止电池短路, 同时还须允许电荷载流子的传输^[5-6]。聚丙烯(PP)隔膜因其高孔隙率、出色的抗酸碱能力以及低成本等优点, 成为 LIBs 商业生产中隔膜的主要品类之一^[7]。然而, PP 隔膜仍存在一些亟待解决的关键问题: 与酯类电解液的亲和性欠佳, 不仅制约电池整体性能, 还增加了电解液泄漏的可能^[8], 此外, PP 隔膜缺乏抑制锂枝晶生长的能力, 并且机械性能较弱。在电池运行过程中, 锂沉积的不均匀现象会导致树突状锂枝晶的生长。锂枝晶进一步破坏固体电解质界面(SEI)膜, 导致电池内部持续反应形成新的 SEI 膜, 电解液不断被消耗, 最终形

成死锂, 这一系列变化不仅增加了电池的界面阻抗, 降低了可逆容量, 甚至存在引发短路、起火等问题的隐患^[9-10]。因此, 在保持 PP 隔膜原有优势的基础上, 针对上述问题进行改性, 成为当前的主要研究方向。

聚多巴胺(PDA)作为一种广泛使用的改性材料, 其骨架上的邻苯二酚结构来自天然贻贝, 对各种基质具有特殊的粘附性^[11], 同时 PDA 分子中含有大量—NH、—OH 等极性官能团^[12], 这些特性使其在改性领域展现出巨大潜力。Ryou 等^[13]利用 PDA 对聚乙烯(PE)隔膜进行改性, 并将其应用于 LIBs 中, 结果显示, PDA 涂层的引入明显改善了隔膜和电解液之间的亲和性, 有效提升了电池的整体性能。Fang 等^[14]通过多巴胺(DA)氧化自聚合制备出聚多巴胺改性纤维素膜(PDA-CM), 成功实现了 Li⁺的均匀传输。Cheng 等^[15]通过 PDA 的原位聚合以及在 PE 隔膜表面涂覆芳纶纳米纤维(ANF), 成功制备出复合隔膜, 大幅提高了隔膜的润湿性。尽管 PDA 在隔膜改性中有着出色的表现, 但传统的

收稿日期: 2025-01-16。 修订日期: 2025-03-13。

基金项目: 陕西省科技厅重点项目(一般项目)(2023-YBGY-500)资助。

第一作者: 陈悠然(2002), 女, 硕士研究生。

通信作者: 雷西萍(1979), 女, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-16. Revised date: 2025-03-13.

First author: CHEN Youran (2002-), female, Master candidate.

E-mail: 15091850508@163.com

Correspondent author: LEI Xiping (1979-), female, Ph.D., Professor.

E-mail: sxxhyleixiping@163.com

PDA 沉积仍然依赖于 DA 的氧化聚合反应, 耗时长, 可控性差, 难以满足工业化生产的需求。此外, 现有的改性工艺大多侧重于单一性能的优化, 缺乏对抑制锂枝晶生长、提升界面稳定性等综合能力的探究。

针对上述问题, 本工作提出一种高效可控的 PP-PDA_x 复合隔膜改性策略, 首次将高碘酸钠(SP) 催化剂引入 PP-PDA_x 复合隔膜的改性过程中, 实现了 PDA 纳米颗粒的快速均匀沉积, 突破了工业化应用的时效瓶颈, 通过调控 PDA 沉积量, 同步实现了隔膜的亲液性、离子传输性以及力学性能的提升, 解决了性能难以协同优化的问题, 为隔膜的改性研究提供了新的思路。

隔膜改性方法主要分为物理方法和化学方法 2 大类别^[16]。物理方法的核心在于对隔膜表面进行包覆或掺杂无机或有机填料, 具体实施手段包括喷涂法、浸涂法、溶液浇铸法、静电纺丝法等; 化学方法则着重通过化学键的作用, 使改性官能团与隔膜表面实现稳固连接, 等离子体法、化学接枝法等均属于化学方法的范畴^[17]。在实际生产应用的场景下, 物理方法凭借其操作简单、可控性强、成本较低且适用范围广泛等优势, 被视作一种重要的改性手段^[18–20]。Yang 等^[21]运用简单的刮刀涂覆技术将芳基改性材料(ArMT)均匀涂覆在 PP 隔膜两侧, 改性隔膜的亲液性得到显著提升, Li⁺迁移速度加快。孔静等^[22]采用浸涂-刮涂法, 将蒙脱石纳米片和聚偏氟乙烯混合制成涂覆溶液, 以 PP 隔膜作为基膜进行涂敷操作, 最终得到的改性隔膜吸液率和保液率均得

到了显著提升。相比上述传统物理方法, 本文采用的 SP 催化 PDA 改性工艺同时具备物理改性的操作简便性和化学改性的强界面结合优势, 为开发高性能复合隔膜提供新思路。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 聚多巴胺/聚丙烯复合隔膜的制备

1) 配置三羟甲基氨基甲烷(Tris)缓冲溶液

称取 1.2 g Tris (纯度为 99.9%, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)充分溶解于 1000 mL 去离子水中。随后, 使用 pH 计, 通过滴加盐酸溶液(纯度为 38%, 购自上海易恩化学技术有限公司)精准调节溶液 pH 值至 8.5, 制得弱碱性的 Tris 缓冲溶液。

2) PP 隔膜的预处理

称取 0.6 g 的盐酸多巴胺(DA, 纯度为 98%, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 将其充分溶解于 300 mL Tris 缓冲溶液中。将 PP 隔膜(Celgard 2500, 购自科路得化工科技有限公司)卷成柱状, 浸没于混合溶液, 浸泡时间控制为 5 min, 使 DA 均匀润湿 PP 隔膜表面。

3) PP-PDA_x 隔膜的制备

向溶液中加入 0.08 g 高碘酸钠(纯度为 98%, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)并充分溶解, 改性时间分别为 2、4、6 h, 沉积结束后, 用去离子水反复冲洗隔膜表面至无大颗粒附着并烘干, 得到 PP-PDA_x 隔膜, 其中: x 代表不同的改性时间。PP-PDA_x 复合隔膜制备流程如图 1 所示。

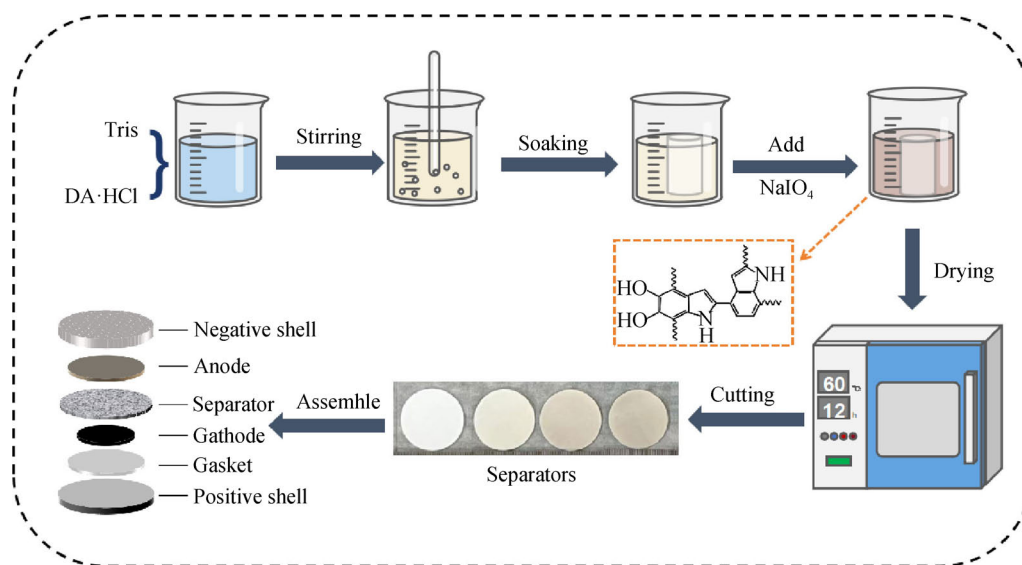


图 1 PP-PDA_x 隔膜制备工艺

Fig. 1 PP-PDA_x separators preparation process

1.1.2 正极片制备 按照质量比为 8:1:1 分别称量磷酸铁锂(LiFePO_4 , 纯度为 98%)、炭黑(Super P, AR, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、聚偏氟乙烯(PVDF, $M_w=400\ 000$, 购自阿科玛上海化工有限公司), 将 PVDF 溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 纯度为 99.99%, 购自国药集团化学试剂有限公司), 使用 85-2 型磁力搅拌器搅拌至 PVDF 完全溶解, 同时将 LiFePO_4 及 Super P 共混研磨至均匀, 将三者混合搅拌 6 h 后, 以 $16\ \mu\text{m}$ 的厚度涂布在铝箔上, 置于 DZF 型真空干燥箱 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘干 12 h。

1.2 样品表征

1.2.1 样品结构及成分分析 利用 GeminiSEM500 型场扫描电子显微镜(SEM)观察样品孔隙分布、孔径形貌及横截面, 借助附加设备能量色散 X 射线光谱仪(EDS)进行特征元素分析。采用 Tensor27 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)分析样品分子结构与化学组成; 采用 Thermo Fisher K-Alpha 型 X 射线光电子能谱分析扣式电池循环后锂片的表面元素组分。

1.2.2 样品物化性能分析 利用 Theta Lite 型光学接触角分析仪测定电解液与隔膜接触角; 采用正丁醇溶液吸收法测定复合隔膜孔隙率, 孔隙率计算公式如式(1)所示。

$$P = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{\rho_b V_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 为隔膜孔隙率; m_{wet} 为隔膜吸液后质量; m_{dry} 为干膜质量; V_{dry} 为干膜体积; ρ_b 为正丁醇密度。

利用电解液吸收法测定复合隔膜吸液率, 吸液率计算公式如式(2)所示。

$$\eta = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为隔膜电解液吸收率; m_0 为干膜质量; m_1 为隔膜吸收电解液后质量。

采用 WDW-100J 型电子万能试验机测定复合隔膜拉伸强度。

1.2.3 样品电化学性能分析 采用 CHI660E 电化学工作站测试样品阻抗及离子导电率, 离子导电率计算公式如式(3)所示。

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

式中: σ 为离子导电率; d 为隔膜厚度; A 为隔膜与不锈钢之间的有效面积; R_b 为本体阻抗。

利用 LAND CT3001A 型蓝电电池测试系统测试样品倍率及循环性能。

2 结果与讨论

2.1 样品表面形貌及成分分析

图 2 为隔膜 SEM 照片及光学照片。由图 2a~图 2d 可见, 原始 PP 隔膜表面呈现白色, 经过浸渍处理后, 隔膜表面颜色逐渐加深, 其表面复合层是由均匀附着的 DA 聚合层与少量附着在膜表面的共价结合的 PDA、盐酸多巴胺粒子共同构成的。通过对比复合前后隔膜的 SEM 照片, 能够发现明显的差异, 原始 PP 隔膜表面存在大量非均一孔隙, 其平均孔隙约为 $64\ \text{nm}$, 复合后隔膜表面出现了 PDA 纳米颗粒, PP-PDA₂ 隔膜 PDA 纳米颗粒附着在隔膜纤维上, 直径约为 $55\ \text{nm}$; PP-PDA₄ 隔膜表面 PDA 纳米颗粒出现了轻微聚集情况, 但并未出现明显的堵塞原有孔隙的情况; PP-PDA₆ 隔膜孔隙已被 PDA 纳米颗粒均匀覆盖。由此可见, 将适量的 PDA 纳米颗粒引入到 PP 隔膜表面, 能够在不破坏原有隔膜孔径结构的情况下, 有效增加隔膜的比表面积, 进而增大电解液与隔膜的接触面积, 提升隔膜对电解液润湿性。

为更深入表征隔膜表面元素组成, 对其进行 EDS 分析。由图 2e~图 2f 可见, 由于原始 PP 隔膜仅由 C、H 元素构成, 可以推断, 检测到的 N、O 元素均来自 PDA。

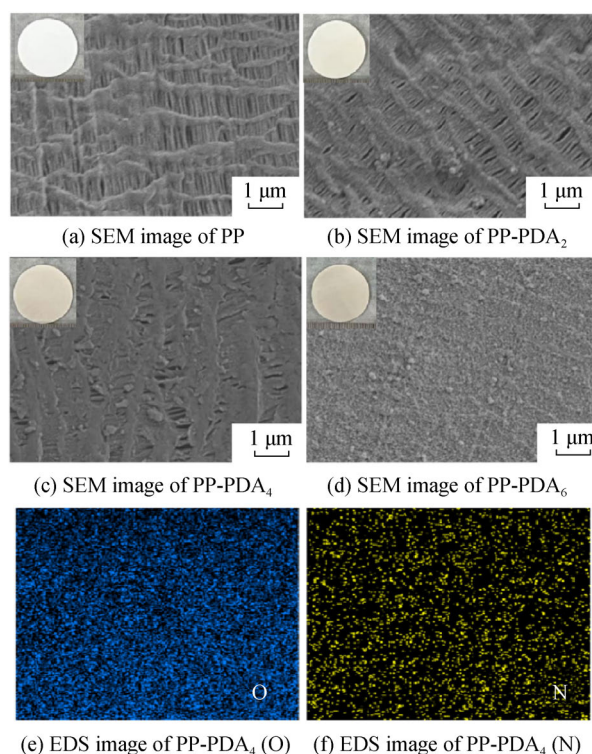


图 2 隔膜 SEM 照片及实物照片

Fig. 2 SEM images and physical photographs of separators

在此基础上对隔膜厚度进行表征,由图 3 可见, PDA 层厚度均匀。经过测量与分析,复合前后隔膜厚度变化未达到微米级别,这一结果表明, PDA 的引入不会延长 Li^+ 的传输距离而对隔膜性能造成负面影响。为精准测定复合隔膜表面 PDA 纳米颗粒沉积量,利用称重法进行测定。经测试, PP-PDA₄ 隔膜表面 PDA 纳米颗粒沉积量为 $0.075 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

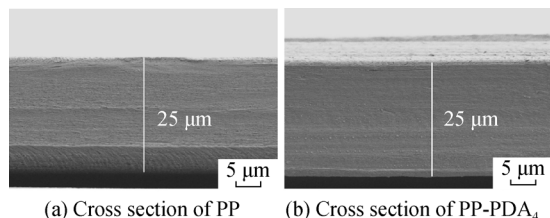


图 3 PP 及 PP-PDA₄ 截面 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of PP and PP-PDA₄ cross section

2.2 FTIR 分析

为证明复合隔膜的成功制备,在相同条件下制备 PDA 粉末,并对 PDA 粉末、PP 隔膜及 PP-PDA₄ 隔膜进行 FTIR 表征,结果如图 4 所示。由图 4 可见,在 1460 cm^{-1} 处存在 $-\text{CH}_3$ 的不对称弯曲振动峰, 2919 、 1459 cm^{-1} 对应于 $-\text{CH}_2$ 的 C—H 伸缩振动峰, 1376 、 997 cm^{-1} 对应于 $-\text{CH}_3$ 的 C—H 伸缩振动峰, 1167 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 处的峰由 C—C 骨架振动引起,这些吸收峰均归属于 PP 隔膜^[23],在 $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现明显的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 的伸缩振动峰,在 1623 cm^{-1} 处出现由 $-\text{NH}$ 的弯曲振动引起的吸收峰^[24],这些特征峰归属于 PDA 特征峰。在 PP-PDA₄ 隔膜的 FTIR 结果中, $3100 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 出现较宽的强吸收峰,中心波数位于 3226 cm^{-1} 处,这归因于 PDA

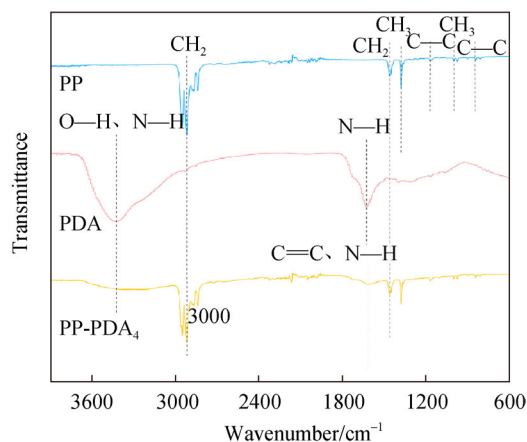
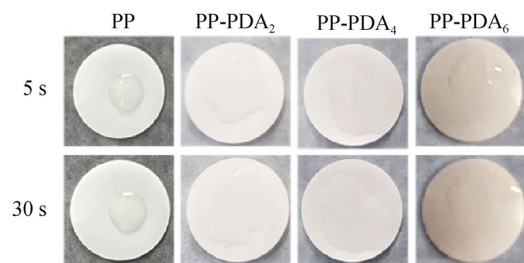


图 4 PP, PDA 粉末和 PP-PDA₄ 的 FTIR 光谱
Fig. 4 FTIR spectra of PP, PDA powder and PP-PDA₄

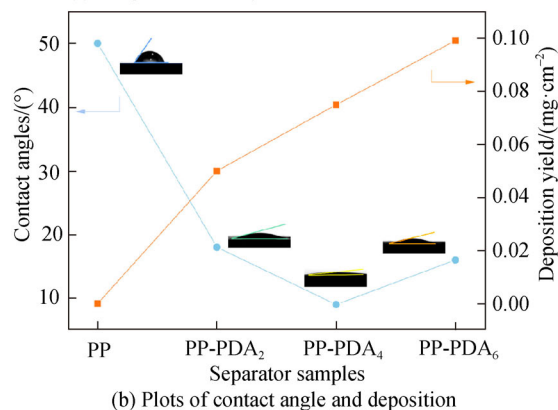
的 O—H 和 N—H 的伸缩振动;对比 PP 隔膜, PP-PDA₄ 隔膜在 1609 cm^{-1} 处出现了新的强吸收峰,这是由 PDA 芳香环骨架上 C=C 骨架振动和 N—H 弯曲振动引起的,证明 DA 发生聚合反应后成功沉积在 PP 隔膜表面^[25]。通过 FTIR 分析可知,复合隔膜表面存在大量 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 极性官能团,这使得隔膜对酯类电解液的亲和性得以改善。结合图 1 对 PP-PDA₄ 隔膜进行 EDS 分析,从元素组成角度进一步证实通过溶液聚合法成功制备了 PP-PDA_x 隔膜。

2.3 亲液性能分析

图 5 为隔膜电解液浸润图与接触角和沉积量图。由图 5a 可见,相较于原始 PP 隔膜,可观察到电解液铺展在复合隔膜表面, 30 s 后,电解液在 PP-PDA₄ 隔膜表面展现出最大的铺展面积。由图 5b 可见,随 PDA 沉积量的增加,接触角大小呈现下降趋势,其中 PP-PDA₄ 隔膜为最优样,接触角大小仅为 9° ,这一现象可归因于 PDA 表面丰富的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 极性官能团能够与电解液中的 C=O 和 $-\text{COO}^-$ 形成氢键网络,显著降低固—液界面能,促进电解液在隔膜表面的均匀铺展,同时缩短了电解液浸润隔膜孔隙的时间,从而优化了 Li^+ 的传输效率。当 PDA 沉积量达到 $0.075 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,即 PP-PDA₄, PDA 均匀沉积在隔膜表面,即未堵塞原有隔膜孔隙,又通过极性基团增加了隔膜比表面积。然而,



(a) Images of electrolyte infiltration at 5 s and 30 s



(b) Plots of contact angle and deposition

图 5 隔膜电解液浸润图与接触角和沉积量图
Fig. 5 Images of electrolyte infiltration and plots of contact angle and deposition for separators

当沉积时间延长至 6 h, 过量的 PDA 纳米颗粒出现聚集现象并堵塞隔膜部分孔隙, 导致接触角回升至 16° , 这表明极性官能团的引入需与隔膜孔隙结构的保留相平衡, 方能实现亲液性能与离子传输性能的协同优化。

2.4 力学性能分析

图 6 为 PDA 复合前后隔膜的应力-应变曲线。由图 6 可见, PP 隔膜、PP-PDA₂ 隔膜、PP-PDA₄ 隔膜和 PP-PDA₆ 隔膜的拉伸强度依次为 101、108、110、124 MPa, 对应的断裂伸长率依次为 33%、60%、81%、104%。经过分析可知, 复合隔膜随着 PDA 沉积量的增加, 拉伸强度也随之增加, 这是由于 PDA 和 PP 隔膜之间优异的粘附性能和强的界面相互作用^[26-27]。因此, 复合隔膜的拉伸强度随着 PDA 的沉积量增加而提升, 优化了隔膜对锂枝晶的刺穿强度。

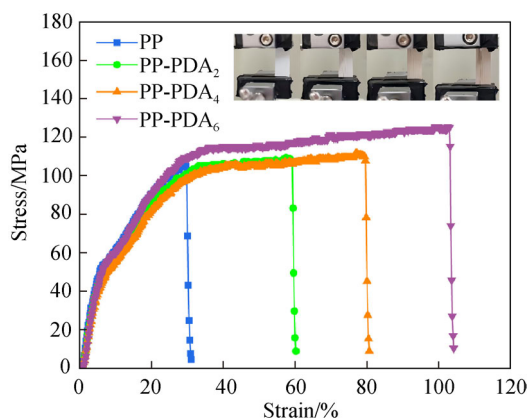


图 6 隔膜的应力-应变曲线
Fig. 6 Stress-strain curves of separators

2.5 电化学性能分析

2.5.1 离子电导率 为测试隔膜本体的离子电导率, 组装钢片/隔膜/钢片对称纽扣电池并对其阻抗进行测试, 结果如图 7 所示。

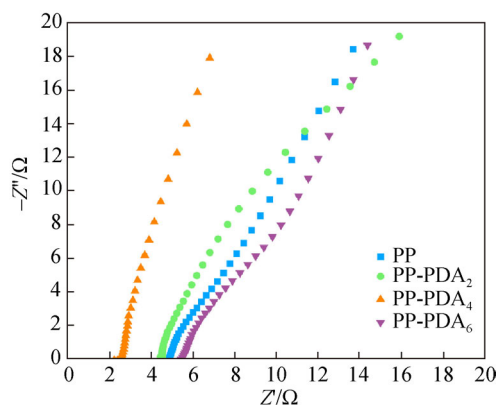


图 7 隔膜 EIS 曲线
Fig. 7 EIS spectra of separators

通过计算获得的离子电导率数据如表 1 所示。

由表 1 可知, 相较于 PP 隔膜, PP-PDA₂ 隔膜和 PP-PDA₄ 隔膜展现出更高的离子电导率, 在三者之中, PP-PDA₄ 离子电导率表现最出色, 高达 $0.51 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, PP 隔膜离子电导率为 $0.26 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, PP-PDA₆ 隔膜离子电导率最低, 为 $0.23 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

表 1 隔膜离子电导率数据

Separator samples	Separator bulk impedance/ Ω	Ionic conductivity/ $(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$
PP	4.9	0.26
PP-PDA ₂	4.5	0.28
PP-PDA ₄	2.5	0.51
PP-PDA ₆	5.5	0.23

为深入探究相关原因, 对复合前后隔膜的孔隙率及吸液率进行表征, 测试结果如图 8 所示。由图 8 可见, PP 隔膜、PP-PDA₂ 隔膜、PP-PDA₄ 隔膜和 PP-PDA₆ 隔膜的吸液率依次为 45%、204%、324% 和 237%, 表明引入 PDA 后, 隔膜吸液率显著高于 PP 隔膜, 这是由于 PDA 所包含的极性基团—OH、—NH 显著改善了隔膜与电解液的亲和性, 有效提高了隔膜吸液率, 大幅增强了隔膜与电解液的润湿性, 有利于电流在电极表面均匀分布^[28], 加快了 Li^+ 迁移速率。同时, 随着 PDA 沉积量的逐步增加, 隔膜孔隙率呈逐渐降低的趋势, PP 隔膜、PP-PDA₂ 隔膜、PP-PDA₄ 隔膜、PP-PDA₆ 隔膜孔隙率依次为 54%、54%、52% 和 36%, 这是由于 PDA 纳米颗粒的引入, 不可避免地隔膜原始孔隙的分布及尺寸造成影响。随着 PDA 沉积量的增加, 隔膜孔隙率降低, 这一现象同样可由图 2 得以证明。

由于隔膜本体阻抗及离子电导率中 PP-PDA₄ 隔膜性能最优(本体阻抗 2.5Ω , 离子电导率 $0.51 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), PP-PDA₆ 隔膜性能最差(本体阻抗 5.5Ω , 离子电导率 $0.23 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), PP-PDA_x 隔膜性能呈现先提高后降低的趋势, PDA 上存在的极性基团, 能够引导酯类电解液更加充分地铺展在隔膜表面, 离子体积密度增加, 进而形成更多的离子通路, 便于 Li^+ 传输, 提高了离子电导率。然而, 离子电导率不仅与隔膜亲液性有关, 与隔膜表面的微观结构也密切相关, PDA 沉积时间越长, 沉积量越多, 对隔膜孔隙率的影响越大。当沉积时间达到 6 h 时, PP-PDA₆ 隔膜孔隙率与吸液率失衡, 导致其离子电导率低于 PP 隔膜离子电导率。因此, 为获得性能优异的 PDA 改性隔膜, 需要控制 PDA 沉积量来平

衡隔膜的吸液性和孔隙率。

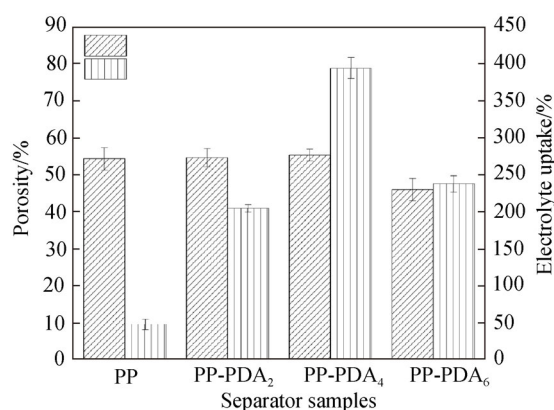
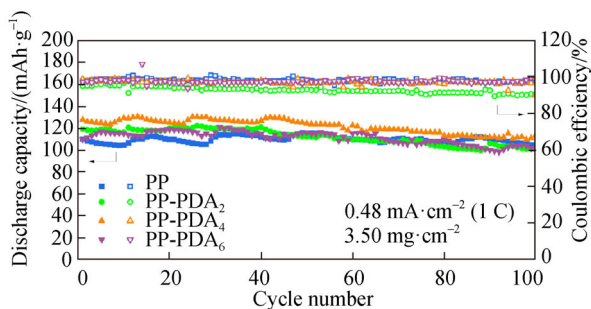


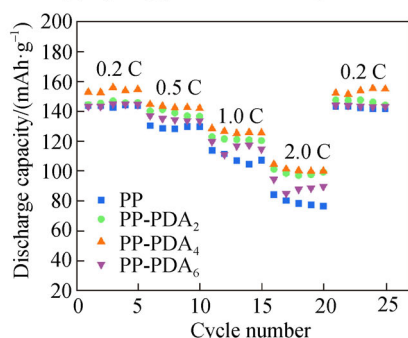
图8 隔膜孔隙率与吸液率图

Fig. 8 separators porosity and electrolyte uptake plots

2.5.2 倍率性能和循环性能 为验证隔膜在锂离子电池中的应用性能,以 LiFePO_4 作为正极材料, Li 作为负极材料,与隔膜进行全电池组装,进行循环性能及倍率性能测试。图9为隔膜长循环、倍率曲线。由图9a可见,PP-PDA₄隔膜放电比容量最高,达 $128.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,相较于采用PP隔膜的电池放电比容量仅为 $110.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,提升了15.9%。由图9b可见,电流密度从0.2~2.0 C的倍率性能。随着电流密度的增加,各电池的放电容量均呈阶梯状下降,在0.5、1、2、0.2 C电流密度下,采用PP-PDA₄隔膜的电池放电容量相较于采用PP隔膜的电池,



(a) Cycling performance of separators at 1 C



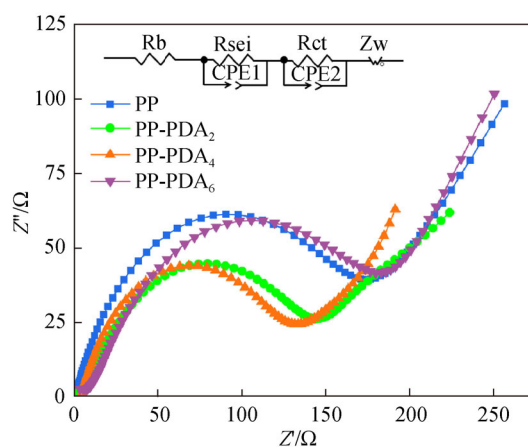
(b) Rate performance of separators

图9 全电池循环、倍率曲线

Fig. 9 Cycling performance、rate performance of full cells

分别提升9%、17%、30%、9%,这表明PP-PDA₄隔膜在不同电流密度下的倍率性能均优于PP隔膜,且展现出良好的高倍率性能。

为探究相关原因,对其进行阻抗测试,EIS曲线如图10所示。由图10可见,在高频区域可视为1个半圆弧,在低频区域可近似看作1条直线。高频区的半圆弧大小与电荷在电极-电解液界面的传输紧密相关,此半圆弧代表了电荷传输阻抗(R_{CT})。根据相关理论,半圆弧的直径越小,表面电荷传输所对应的反应进程越快^[29]。通过对测试结果的分析可知,PP-PDA₄隔膜全电池阻抗最小,PP-PDA₆隔膜全电池阻抗最大,由此可推断,引入适量的PDA纳米颗粒,可有效降低界面阻抗。



Note: R_b is bulk resistance; R_{sei} is solid electrolyte interphase resistance; R_{ct} is charge transfer resistance; Z_w is warburg impedance.

图10 全电池 EIS 曲线

Fig. 10 EIS spectra of full cells

2.5.3 抑制锂枝晶行为分析 为验证复合隔膜是否具备抑制锂枝晶的能力,分别采用PP隔膜和PP-PDA₄隔膜组装Li/Li对称电池,并使用恒流极化法测试其在 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的锂电镀和剥离性能。测试结果如图11a所示,由图11a可见,采用PP隔膜组装的Li/Li对称电池在390 h后,电压急剧攀升并失效,而采用PP-PDA₄隔膜组装的电池可稳定工作400 h,且维持在较低的电压极化状态。由图11b和图11c可见,使用PP隔膜的锂片表面出现明显的树突状产物,这是由于较高的电压促使锂枝晶快速生长,同时PP隔膜与电解液的亲和性欠佳,导致单质锂无法均匀沉积,进而生成大量树突状枝晶,最终刺穿隔膜,致使电池损坏。而使用PP-PDA₄隔膜的锂片更加平坦光滑,这得益于PDA含有大量的极性官能团和亲锂官能团,能够使电解液充分浸润隔膜,增加 Li^+ 迁移通道,促使 Li^+

均匀沉积,从而生成均匀稳定且光滑的 SEI 膜。此外, PDA 分子上的邻苯二酚在隔膜与锂片之间形成极强的粘附力,有效降低锂表面的局部张力,促进电解液的解离和锂的脱溶剂化过程,使 Li^+ 的传输更加均匀,有效抑制锂枝晶的生长,提升了锂离子电池的循环性能^[30]。由此可见,复合隔膜展现出显著的抑制锂枝晶生长的能力。

为进一步探究锂片表面的产物组成,对上述循环后的 2 种锂片分别进行 XPS 测试,结果如图 11d~图 11e 所示。对比发现,二者均在 684.7、686.4 eV 和 688.5 eV 处出现了隶属于 LiF 、 Li_xPF_y 和 $\text{C}-\text{F}$ 的吸收峰,相较于采用 PP 隔膜的情况,采用 PP-PDA₄

隔膜组装的 Li/Li 对称电池的负极锂片上含有更多的 LiF 。同时, PDA 中的极性官能团 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}$, 可以通过氢键作用促进电解液中 LiPF_6 的均匀分解,使 LiF 颗粒更均匀地嵌入 SEI 膜中,其中,均匀分布的 LiF 可形成连续的离子传输通道,降低局部电流密度集中程度,从而减少 Li^+ 扩散的活化能垒,促进了 Li^+ 扩散速率,有利于稳定锂形态,延长循环寿命^[31]。

图 12 为采用 PP 隔膜、PP-PDA₄ 隔膜组装对称电池工作过程中锂沉积示意图。由图 12 可见,正是由于 PDA 沉积层的存在,使锂沉积更加均匀,有效抑制锂枝晶生长,电池在运行过程中更加平稳高效,展现出更优的性能。

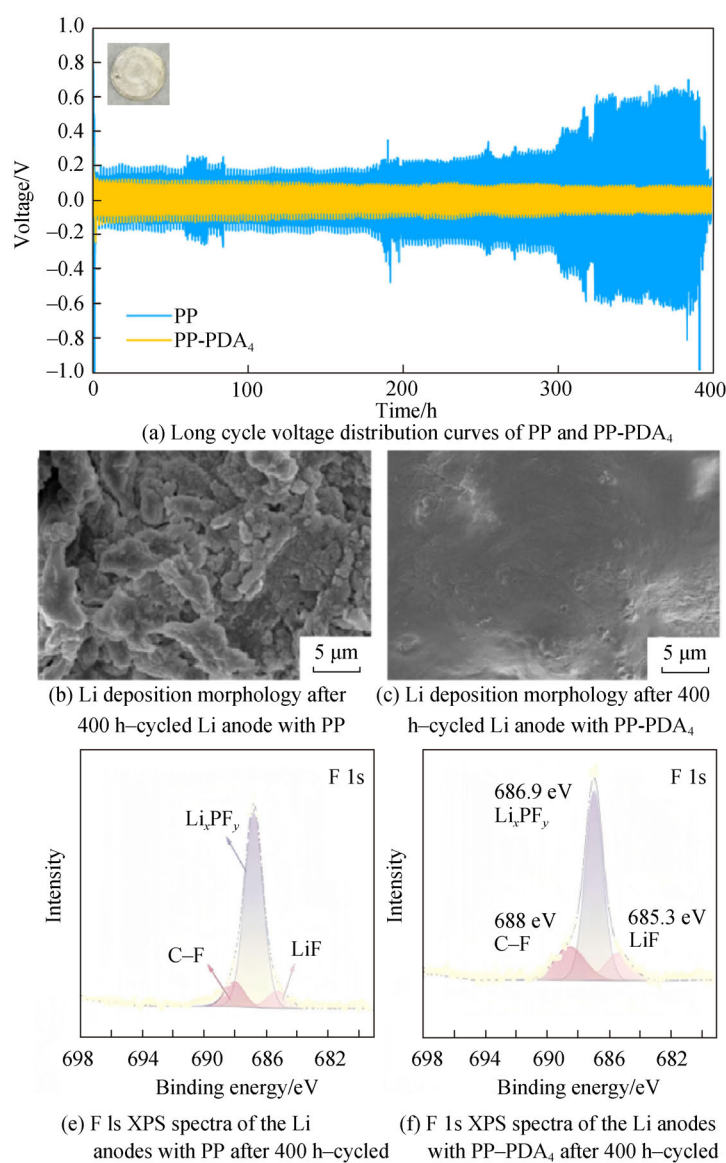
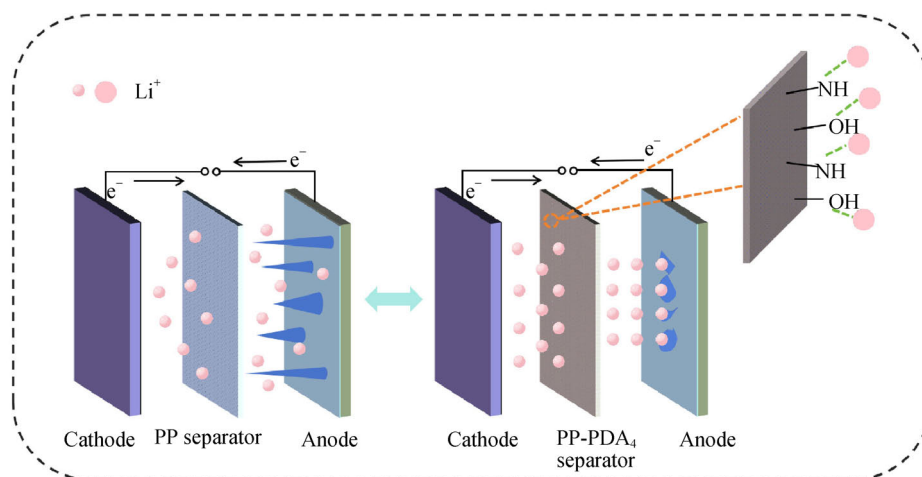


图 11 $\text{Li}/\text{隔膜}/\text{Li}$ 电池长循环电压分布曲线、400 h 后的锂沉积形态及锂负极 F 1s XPS 光谱

Fig. 11 Long cycle voltage distribution curves of $\text{Li}/\text{Separator}/\text{Li}$, Li deposition morphology after 400 h-cycled and the F 1s XPS spectra of the Li anodes

图 12 PP 隔膜、PP-PDA₄ 隔膜组装为电池锂沉积示意图Fig. 12 Schematic diagram of lithium deposition in PP separator and PP-PDA₄ separator

3 结论

1) 将 SP 催化与 PDA 改性结合, 在 4 h 内高效实现了 PP 隔膜的功能化, 相较于传统方法, 显著缩短了工艺时间, 为产业化提供了新思路。

2) 复合隔膜吸液率随着 PDA 纳米颗粒沉积量的增加呈现先增大后减小的趋势, 而孔隙率随 PDA 纳米颗粒的增加持续降低。经综合评估, 沉积时间为 4 h 的 PP-PDA₄ 隔膜性能最优异, PDA 表面沉积量为 $0.075 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在此条件下, 隔膜在改善亲液性能的同时, 不会对隔膜原有孔隙产生负面影响, 实现了吸液率与孔隙率的良好平衡, 隔膜电化性能得以显著提升。

3) 通过对比复合前后隔膜的长循环性能发现, 在 PDA 大量亲锂基团及极性官能团的作用下, PP-PDA₄ 隔膜在长循环中展现出稳定的工作状态, 在一定程度上抑制了锂枝晶的生长, 有力地提升了电池运行的安全性。

参考文献:

- [1] 白永秀, 鲁能, 李双媛. 双碳目标提出的背景、挑战、机遇及实现路径[J]. 中国经济评论, 2021(5): 10–13.
BAI Yongxiu, LU Neng, LI Shuangyuan. China Economic Rev, 2021(5):10–13.
- [2] AYERBE E, BERICIBAR M, CLARK S, et al. Digitalization of battery manufacturing: current status, challenges, and opportunities[J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(17): 2102696.
- [3] CHEN M, YU Y, OUYANG D, et al. Research progress of enhancing battery safety with phase change materials[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2024, 189: 113921.
- [4] 赵丽维, 王粤, 王海波, 等. 2023 年中国电池市场分析[J]. 电池, 2024, 54(1): 9–13.

ZHAO Liwei, WANG Yue, WANG Haibo, et al. Battery Bimon, 2024, 54(1): 9–13.

- [5] 徐佳军, 潘捷苗, 陈亮, 等. 先进隔膜材料在锂离子电池中的研究进展[J]. 高分子通报, 2020(12): 63–73.
XU Zhuojun, PAN Jiemiao, CHEN Liang, et al. Polym Bull, 2020(12): 63–73.
- [6] YU J F, DONG N X, LIU B X, et al. A newly-developed heat-resistance polyimide microsphere coating to enhance the thermal stability of commercial polyolefin separators for advanced lithium-ion battery[J]. Chem Eng J, 2022, 442: 136314.
- [7] WANG X, PENG L Q, HUA H M, et al. Magnesium borate fiber coating separators with high lithium-ion transference number for lithium-ion batteries[J]. ChemElectroChem, 2020, 7(5): 1187–1192.
- [8] 魏敏, 祝书培. 锂离子电池隔膜研究进展[J]. 船电技术, 2023, 43(12): 32–37.
WEI Min, ZHU Shupai. Mar Electr Electron Eng, 2023, 43(12): 32–37.
- [9] 钟国彬, 姚鑫, 刘永超, 等. 锂离子电池高安全复合隔膜的挑战和未来展望[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(6): 1794–1806.
ZHONG Guobin, YAO Xin, LIU Yongchao, et al. Energy Storage Sci Technol, 2024, 13(6): 1794–1806.
- [10] SHI K Y, DUTTA A, HAO Y, et al. Electrochemical polishing: An effective strategy for eliminating Li dendrites[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(33): 2203652.
- [11] Li H, Jiang B, Li J. Recent advances in dopamine-based materials constructed via one-pot co-assembly strategy[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2021, 295: 102489.
- [12] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318(5849): 426–430.
- [13] RYOU M H, LEE Y M, PARK J K, et al. Mussel-inspired polydopamine-treated polyethylene separators for high-power li-ion batteries[J]. Adv Mater, 2011, 23(27): 3066–3070.
- [14] FANG Y, ZHANG Z X, LIU S L, et al. Polydopamine-modified cellulose-based composite separator for inhibiting dendritic growth of lithium metal batteries[J]. Electrochim Acta, 2024, 475: 143661.
- [15] CHENG F, QIAN J T, LI H B, et al. Polydopamine-assisted in situ formation of dense aramid nanofibers layer on polyethylene separator for lithium-ion battery[J]. J Appl Polym Sci, 2023, 140(43): e54587.

- [16] BABIKER D M D, USHA Z R, WAN C X, et al. Recent progress of composite polyethylene separators for lithium/sodium batteries[J]. *Jo Power Sources*, 2023, 564: 232853.
- [17] 雷世龙. 聚烯烃在锂离子电池隔膜领域的应用进展[J]. *石油化工*, 2024, 53(5): 752–763.
LEI Shilong. *Petrochem Technol*, 2024, 53(5): 752–763.
- [18] HA S, KIM D, KWAK C H, et al. Surface modification technology and research trends of separators for lithium-ion batteries[J]. *Appl Chem Eng*, 2022, 33(4): 343–351.
- [19] LEE H, SCHERER N F, MESSERSMITH P B. Single-molecule mechanics of mussel adhesion[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103(35): 12999–13003.
- [20] 王红兵, 王敏, 倘楠楠, 等. 锂离子电池隔膜技术现状及发展趋势[J]. *当代化工研究*, 2024(16): 9–11.
WANG Hongbing, WANG Min, TANG Nannan, et al. *Mod Chem Res*, 2024(16): 9–11.
- [21] YANG T, XU D X, CHEN S P, et al. A lithiophilic donor–acceptor polymer modified separator for high-performance lithium metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(9): e202420973.
- [22] 孔静, 李宇恒, 胡雅祺, 等. 蒙脱石纳米片/聚偏氟乙烯改性聚丙烯复合隔膜的制备及性能研究[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(6): 107–113.
KONG Jing, LI Yuheng, HU Yaqi, et al. *Conserv Util Miner Resour*, 2023, 43(6): 107–113.
- [23] 李露露, 俞科静, 钱坤, 等. 聚多巴胺诱导纳米银改性聚丙烯熔喷非织造布的制备及其抗菌性能研究[J]. *丝绸*, 2022, 59(5): 20–27.
LI Lulu, YU Kejing, QIAN Kun, et al. *J Silk*, 2022, 59(5): 20–27.
- [24] ZHOU W J, CHEN J Z, CHEN M F, et al. Rod-like anhydrous V_2O_5 assembled by tiny nanosheets as a high-performance cathode material for aqueous zinc-ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(52): 30556–30564.
- [25] YUE Q, WANG M H, SUN Z K, et al. A versatile ethanol-mediated polymerization of dopamine for efficient surface modification and the construction of functional core-shell nanostructures[J]. *J Mater Chem B*, 2013, 1(44): 6085–6093.
- [26] ZHOU M L, ZHANG Z, XU J, et al. PDA modified commercial paper separator engineering with excellent lithiophilicity and mechanical strength for lithium metal batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2020, 868: 114195.
- [27] HONG G, CHENG H, MENG Y, et al. Mussel-inspired polydopamine as a green, efficient, and stable platform to functionalize bamboo fiber with amino-terminated alkyl for high performance poly (butylene succinate) composites[J]. *Polymers*, 2018, 10(4): 461.
- [28] SURESHKUMAR M, LEE P N, LEE C K. Facile preparation of a robust and flexible antioxidant film based on self-polymerized dopamine in a microporous battery separator[J]. *RSC Adv*, 2012, 2(12): 5127–5129.
- [29] WANG R R, ZHU Z D, PENG W. Measurement of transference number in lip6-based electrolytes by potentiostatic polarization method[J]. *Chin Battery Ind*, 2020, 24(6): 283–287.
- [30] RYOU M H, LEE J N, LEE D J, et al. Effects of lithium salts on thermal stabilities of lithium alkyl carbonates in SEI layer[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 83: 259–263.
- [31] SUN S, WANG J, CHEN X, et al. Thermally stable addendrite-resistant separators toward highly robust lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(41): 220206.

Synthesis of Polypropylene Composite Separator Modified by Polydopamine Catalyzed by Sodium Periodate and Its Application Performance in Lithium-Ion Battery

CHEN Youran¹, SONG Xiaoqi¹, LEI Xiping¹, YU Ting²

(1.School of Materials Engineering and Science, Xian University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. School of Automotive Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, Hubei, China)

Extended Abstract

Introduction Polypropylene (PP) separators are widely used in lithium-ion battery (LIBs) separators due to their excellent mechanical properties, high resistance of electrolyte corrosion, superior ionic permeability, easy processability, and low cost. However, PP separators have poor affinity with electrolytes and lack the function of inhibiting lithium dendrite growth, which limits the performance of LIBs. In this paper, polypropylene/polydopamine (PP-PDA_x) composite separator was rapidly prepared by solution polymerization under the catalytic action of sodium periodate (SP), and its properties were systematically studied. The results show that when the modification time is 4 h and the deposition amount of PDA nanoparticles is $0.075 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, that is, the PP-PDA₄ separator has the maximum electrolyte absorption rate of 324%, the contact angle drops to 9° , and it also exhibits the best electrochemical performance with an ionic conductivity of $0.51 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. When a $\text{LiFePO}_4/\text{PP-PDA}_4$ separator/Li coin-type battery is assembled, the discharge capacity can still remain at $113.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 100 cycles at 1C. In addition, the PP-PDA₄ separator shows a remarkable ability to inhibit lithium dendrite growth.

Methods 1.2 g of Tris was dissolved in deionized water, and adding hydrochloric acid solution to adjust pH to 8.5 dissolved a certain amount of dopamine hydrochloride in the prepared Tris buffer solution. The polypropylene separator was rolled into a column and immersed in the solution for 5 min to make the surface of the polypropylene septum was evenly wetted on separator. Added Sodium periodate to the solution and fully steep for 2, 4 h, and 6 h. After that, PP-PDA_x separators were be obtained after drying.

Results and discussion In this paper, the optimal sample is PP-PDA₄ that the polydopamine deposition is $0.075 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, PP separator as a control group. PP-PDA₄ electrolyte contact angle decreased 82% to 9° , the tensile strength increased from 101 MPa to 110 MPa. And tested the separators electrochemical performance, the ionic conductivity increased from $0.26 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $0.51 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Introduced positive and negative electrode materials to assemble the full cell, and the discharge specific capacity of PP-PDA₄ was the highest, which was up to 128.2 mAh·g⁻¹, and tested the rate performance of the full cell in the range of voltage from 2.5 V to 4.2 V, and the current density from 0.2 C to 2C. the discharge capacity of PP-PDA₄ is increased by 9%, 17%, 30%, and 9% compared with PP at 0.5, 1, 2 C, and 0.2 C. Finally, assembled Li/separator/Li batteries to evaluated the ability of PP-PDA₄ to inhibit lithium dendrites, and PP-PDA₄ could work stably for 400 h and maintain at a lower voltage polarization. Meanwhile, the SEM photographs of the lithium film after cycling showed that the lithium deposition was more uniform.

Conclusion In summary, PP-PDA_x separator were synthesized rapidly via solution polymerization catalyzed by SP. This strategy exploits the intrinsic properties of PDA to enhance the affinity between the separator and the electrolyte, thereby markedly improving electrochemical performance and concurrently inhibiting lithium dendrite formation. Under the catalytic effect of SP, the optimum modification time is only 4 h. This treatment not only improves wettability but also significantly boosts electrochemical performance, without compromising the separator's integrity.

Keywords lithium-ion battery; sodium periodate; polypropylene separator; polydopamine; wettability