

离子液体基电解液与聚丙烯隔膜的兼容性研究

何陶宏^{1,2}, 张成¹, 李宇¹, 韩雨杉¹, 张志成¹, 王嘉楠², 杨鸿辉¹

(1. 西安交通大学化学学院, 710049, 西安; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 研究旨在通过探索离子液体基电解液与商业隔膜的兼容性, 优化隔膜-电解液系统, 从而提升锂金属电池的性能。选用 3 种商用聚丙烯隔膜 (PP2500, PP3501, PP2325), 结合一种特定的离子液体 (三丁基(甲氧基甲基)膦六氟磷酸, $[P_{4441OI}][PF_6]$) 基电解液, 构建了不同的隔膜-电解质系统, 并对隔膜-电解液系统的锂离子迁移率、锂沉积行为和锂金属电池性能进行了系统研究。结果显示, PP3501 隔膜与离子液体基电解液具有最佳的兼容性, 能够实现高锂离子电导率 (0.103 mS/cm) 和锂金属表面均匀的锂沉积, 从而促进 $Li|LiFePO_4$ 电池在高负载量 (磷酸铁锂活性物质负载量为 11.25 mg/cm²) 下的稳定循环, 且在 0.5C (C 为电池充放电倍率) 倍率下的初始放电比容量达到 129 mA·h/g。研究结果可以为离子液体作为电解质时的隔膜选择提供理论依据和实践指导。

关键词: 离子液体基电解液; 锂金属电池; 锂沉积行为; 隔膜-电解液系统

中图分类号: O646; TM912 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202507015 **文章编号:** 0253-987X(2025)07-0150-09

Study on the Compatibility of Ionic Liquid-Based Electrolytes with Polypropylene Separators

HE Taohong^{1,2}, ZHANG Cheng¹, LI Yu¹, HAN Yushan¹,
ZHANG Zhicheng¹, WANG Jianan², YANG Honghui¹

(1. School of Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: This study aims to optimize the separator-electrolyte system by investigating the compatibility between ionic liquid-based electrolytes and commercial separators, thereby enhancing the performance of lithium metal batteries. Three commercial polypropylene separators (PP2500, PP3501, and PP2325) are selected and combined with a specific ionic liquid-based electrolyte (tributyl (methoxymethyl) phosphonium hexafluorophosphate, $[P_{4441OI}][PF_6]$) to construct different separator-electrolyte systems. The lithium-ion mobility, lithium deposition behavior, and lithium metal battery performance of these systems are systematically analyzed. The results show that the PP3501 separator exhibits the best compatibility with the ionic liquid-based electrolyte, achieving a high lithium-ion conductivity (0.103 mS/cm) and uniform lithium deposition on the lithium metal surface. This promotes stable cycling of $Li|LiFePO_4$ batteries under high loading ($LiFePO_4$ active material loading of 11.25 mg/cm²), with an initial discharge specific capacity of 129 mA·h/g at a rate of 0.5C (where C represents the battery charge/discharge rate). The findings provide theoretical

and practical guidance for separator selection when using ionic liquids as electrolytes.

Keywords: ionic liquid-based electrolyte; lithium metal battery; lithium deposition behavior; separator-electrolyte system

随着电动汽车和规模化储能技术的快速发展^[1-3],开发兼具高能量密度与安全性的锂金属电池已成为能源材料领域的研究热点。锂金属负极因其超高的理论比容量($3\,800\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)和最低的电化学电位(-3.04 V , 标准氢电极),被视为突破传统石墨负极($372\text{ mA}\cdot\text{h/g}$)能量瓶颈的理想选择^[4-9]。然而,锂金属在实际应用中面临两大关键挑战:枝晶生长和电极/电解质界面不稳定性。在充放电过程中,锂离子倾向于在电极表面非均匀沉积,形成枝晶,这不仅会刺穿隔膜导致内部短路,还可能引发热失控等安全隐患。此外,锂金属在大多数电解液中热力学稳定性较差,易与电解液反应生成固态电解质界面(SEI)^[10-11]。尽管 SEI 可抑制进一步副反应,但其力学强度低、成分分布不均等问题会加剧局部电流密度极化,导致 SEI 反复破裂-再生循环,加速活性锂和电解质的不可逆消耗,最终降低电池循环寿命。研究表明,石墨电极中 SEI 的稳定性与其体积膨胀的均匀性密切相关,而锂金属因体积变化更为剧烈^[12],对 SEI 的机械韧性提出了更高要求。

在过去十年中,离子液体(ILs)因其在热稳定性、化学稳定性、电化学性能 and 安全性方面的优势而受到广泛关注,尤其是在锂金属电池的研究中,展现出了优于传统有机溶剂的潜力^[13-16]。与有机溶剂相比,离子液体具有不可燃性和几乎无挥发性的特性,同时在与锂金属电极接触时表现出良好的稳定性,这使其成为锂金属电池中极具前景的替代电解质。具体而言,使用高浓度的二(氟磺酰基)亚胺锂(LiFSI)与三甲基(异丁基)磷二(氟磺酰基)亚胺([P₁₁₁₄][FSI])^[17-18]及吡啶基离子液体^[19]的组合,在 Li|Li 对称电池和全电池中表现出了良好的性能和兼容性。此外,研究表明,在高达 10 mA/cm^2 的高电流密度下,锂金属电极依然能够保持良好的性能和耐久性,进一步证明了离子液体在极端条件下的应用潜力^[20]。特别是在三乙基甲基磷二(氟磺酰基)亚胺([P₁₂₂₂][FSI])电解液中^[21],结合高浓度 LiFSI、预处理和脉冲电流波形的应用,显著降低了枝晶生长的发生率,为锂金属全电池的商业化奠定了基础。

然而,离子液体基电解液(ILEs)的规模化应用仍面临一个长期被忽视的瓶颈问题:与商业化聚烯烃隔膜的界面兼容性不足^[22-23]。传统电解液凭借

低黏度和高极性,能够充分润湿聚丙烯(PP)或聚乙烯(PE)隔膜的微孔结构,形成均匀的电解质浸润层,从而保障锂离子的高效传输^[24-25]。相比之下,ILEs 在这些隔膜上的润湿性较差,导致电解液难以有效填充隔膜孔隙。此外,电解液与电极活性材料之间的反应性对于锂金属电池的性能至关重要。在初始反应阶段,电极表面形成的钝化膜(如 SEI)不仅能够阻断持续副反应,还对维持电极/电解质界面稳定性具有关键作用。电解液与隔膜在电池中通常具有协同作用,同时影响锂离子的迁移及电池的充放电性能^[26]。因此,深入理解离子液体基电解液与隔膜和电极之间的相互作用对于优化锂金属电池的整体性能和稳定性至关重要。通过研究和优化这些界面特性,能够进一步提升电池效能,为高性能锂金属电池的开发提供理论基础和实践指导。

本文探讨了不同聚丙烯隔膜与离子液体基电解液的组合,并分析了不同隔膜对电池中离子迁移率、循环性能及锂金属表面形貌的影响。此外,还研究了在 Li|Li 对称电池和 Li|LFP(磷酸铁锂,理论容量为 $1.91\text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$)电池中导致性能下降或电池失效的机制。当 PP3501 隔膜与 OPED-30(质量分数为 30% 的三丁基(甲氧基甲基)膦六氟磷酸[P₄₄₄₁₀₁][PF₆])加入到 LP30 中)电解液结合时, Li|Li 对称电池获得了稳定的循环曲线,在中等电流密度和容量(1 mA/cm^2 , $1\text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$)下展现出最低的过电位以及良好的沉积锂形态。研究表明,PP3501 的表面改性促进了锂的均匀沉积,这一特性是提高电池性能的关键因素。

1 材料与方法

1.1 离子液体基电解液的制备方法

首先制备离子液体[P₄₄₄₁₀₁][PF₆]。以甲苯为溶剂,1:1 摩尔比的三丁基膦和溴甲基醚在室温氮气气氛下反应,所得产物用正己烷洗涤三次并干燥。然后将产物与 LiPF₆ 按照摩尔比 1:1 在水中搅拌反应,所得产物用纯水彻底清洗,在 70 °C 下真空干燥 3 d,得到[P₄₄₄₁₀₁][PF₆],最后保存在手套箱中。

然后制备离子液体基电解液 OPED-30。将碳酸二甲酯(DMC)和碳酸乙烯酯(EC)按 1:1 的体积比在玻璃瓶中搅拌得到混合溶液,再将 1 mol/L

的 LiPF_6 加入到混合溶液中形成 LP30 电解液 (1 mol LiP_6 溶入体积比为 1:1 的 DEC 与 EC 中)。最后将质量分数为 30% 的 $[\text{P}_{444101}][\text{PF}_6]$ 加入到 LP30 中, 混合搅拌均匀, 制得 OPED-30 电解液。

1.2 实验仪器与测试方法

采用 Gemini SEM 500 (中国) 场发射扫描电镜 (SEM) 对隔膜和锂金属表面的结构和形貌进行了分析。本研究所使用的隔膜及其基本物理参数 (厚度、孔隙率、拉伸强度和穿刺强度) 由 Celgard LLC 公司提供; 电解液与隔膜的接触角通过 KRUSS DSA100 (德国) 光学接触角测量仪进行了测定; 所有磷酸铁锂 (LFP) 电极购自东莞科路得创新科技有限公司。Li|LFP 纽扣电池的具体参数如下: 正极为直径 12 mm 的小圆片, 磷酸铁锂活性物质负载量约为 11.25 mg/cm^2 ; 对应的锂金属负极的直径为 16 mm, 厚度为 $200 \mu\text{m}$; 每个纽扣电池的电解液用量为 $50 \mu\text{L}$ 。Li|LFP 电池的恒流充放电测试在 2.5~4.2 V 的电压窗口内使用电池循环测试系统 (Neware, 中国) 进行, 首先在 0.1C (C 为电池充放电倍率) 下预循环 3 圈, 然后在 0.5C 下进行充放电性能测试。电化学阻抗谱 (EIS) 测量使用 CHI 760E 电化学工作站, 频率范围为 0.01 kHz 至 1.0 MHz, 电压为 10 mV。Li|Li 对称电池是在两个锂金属箔之间夹上不同的电解液-隔膜系统组装而成的。

采用直流极化/交流阻抗电化学组合法, 测定了不同隔板的锂离子对称电池中锂离子转移数 (t_{Li^+})。计算式如下^[27]

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (1)$$

式中: ΔV 表示施加电压 (10 mV); I_0 和 I_s 分别为初始电流和稳定电流; R_0 和 R_s 分别为直流极化前、后 Li|Li 对称电池的电荷转移电阻。

本研究中隔膜的电解液吸收率计算式如下^[28]

$$\epsilon = \frac{m_a - m_b}{m_a} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_b 为隔膜浸泡在电解液中 24 h 后的质量; m_a 为隔膜的初始质量。

在 0.1~100 000 Hz 的频率范围内, 用不锈钢 (SS)|隔膜和电解液|SS 阻塞电池测量了 3 种电解液-隔膜系统的离子电导率 (σ), 计算公式如下^[28]

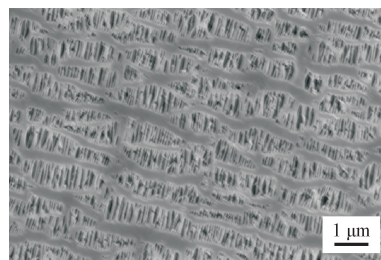
$$\sigma = \frac{d}{RS} \quad (3)$$

式中: d 为隔膜的厚度; R 为阻塞电池的体相阻抗; S 为不锈钢片的面积。

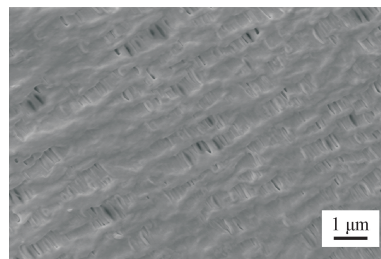
2 结果与讨论

2.1 电解液-隔膜系统对锂离子迁移行为的影响

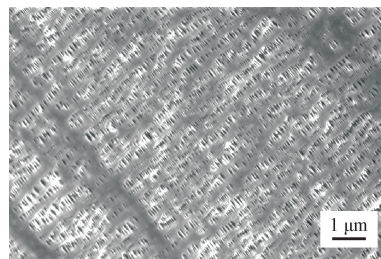
在锂电池中, 多孔隔膜吸收电解液构成一个整体系统发挥传递锂离子的作用, 这一过程可能会影响电解液的离子导电性能。由于离子液体完全由离子构成, 其与传统电解质在电解液-隔膜相互作用方面表现出不同的特点。因此, 本文选用了 3 种典型的商用 PP 隔膜 (PP2500, PP3501, PP2325) 与离子液体基电解液进行相互作用, 这些隔膜原本设计用于传统的碳酸酯基电解液。3 种 PP 隔膜的表面形貌电子显微镜 (SEM) 图片如图 1 所示, 均呈现多孔结构, 其中 PP3501 为经过表面改性的单层 PP 隔膜, 表面活性剂覆盖了一部分孔隙。PP2325 为 PP/PE/PP 的 3 层结构, 其表面形貌与单层 PP 隔膜 (PP2500) 相似。表 1 列出了 3 种隔膜的基本物理特性, 经过表面改性的 PP3501 和 3 层结构的 PP2325 在抗穿刺和拉伸强度上均表现出显著改善, 这表明这些隔膜具有更广泛的应用前景, 能够有效应对潜在的安全风险。



(a) PP2500 的表面 SEM 图片



(b) PP3501 的表面 SEM 图片



(c) PP2325 的表面 SEM 图片

图 1 不同隔膜的 SEM 图片

Fig. 1 SEM images of different separators

表 1 不同隔膜的基础物理性质

Table 1 Basic physical properties of different separators

隔膜	厚度/ μm	孔隙率/%	机械方向拉伸强度/ ($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	垂直于机械方向拉伸强度/ ($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	穿刺强度/g
PP2500	25	55	773	78	200
PP3501	25	55	1 055	135	335
PP2325	25	39	1 700	150	380

PP2500 与 PP3501 的唯一区别在于 PP3501 的表面经过了表面活性剂处理。如图 2 所示,表面改性的 PP3501 与 ILEs 的润湿性显著改善,接触角从 72.4° 降至 58.1° 。相比之下,PP2325 与 PP2500 相比,其与 ILEs 的润湿性未表现出明显改善。

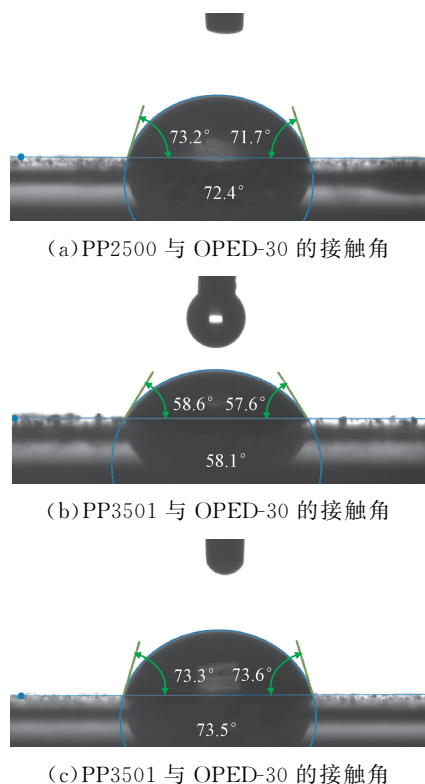


图 2 不同隔膜与离子液体基电解液的接触角测试

Fig. 2 Contact angle tests of different separators with ionic liquid-based electrolyte

隔膜对电解液的吸液率同样影响隔膜-电解液系统中锂离子的传导性能。从图 3 可知,相较于 PP2500,经过特殊改性的 PP3501 和 PP2325 隔膜在电解液的吸液率上有所改善。值得注意的是,由于 PP2325 采用了聚乙烯(PE)材料,其吸液率最大。

隔膜表面的润湿性和吸液率都会影响隔膜-电解液系统的锂离子传导率。首先,通过不锈钢阻塞电池测定了不同隔膜-电解液系统下的 EIS 曲线,如图 4 所示,其中 Z' 为阻抗的实部, Z'' 为阻抗的虚部。PP3501 与 ILE 的具有较好的润湿性,该系统在不锈

钢阻塞电池中表现出最小的内阻 Z' (3.31Ω),而 PP2500 与 PP2325 系统的内阻分别为 6.81Ω 和 9.86Ω 。然后,通过式(3)求出隔膜-电解液系统的离子电导率。PP2500、PP3501 和 PP2325 组成的隔膜-电解液系统的离子电导率分别为 0.181 、 0.371 和 0.125 mS/cm 。其中,PP3501 隔膜-电解液系统具有最高的离子电导率,隔膜与电解液之间良好的润湿性是实现高离子电导率的关键。

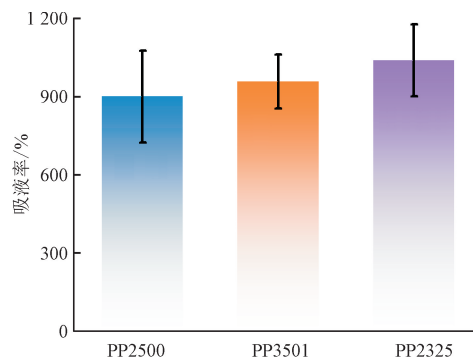


图 3 不同隔膜对离子液体基电解液吸液率的影响

Fig. 3 Liquid uptake of ionic liquid-based electrolyte by different separators

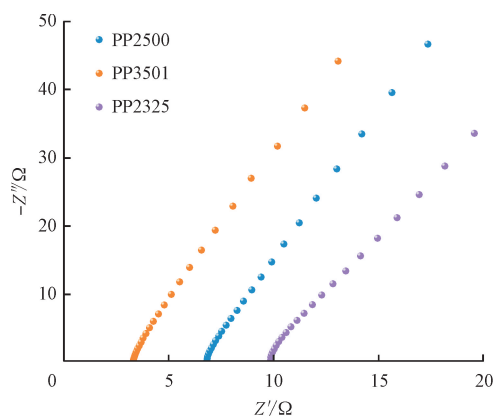


图4 不同隔膜-电解液系统下 SS|SS 电池的 EIS 图谱

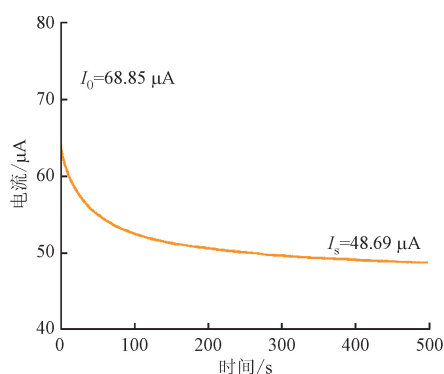
Fig. 4 EIS spectra of SS|SS cells with different separator-electrolyte systems

电池的充放电过程本质上是锂离子的嵌入和脱嵌行为。因此,隔膜-电解液系统传递锂离子的能力是实现电池快速充放电的关键。通常用锂离子迁移

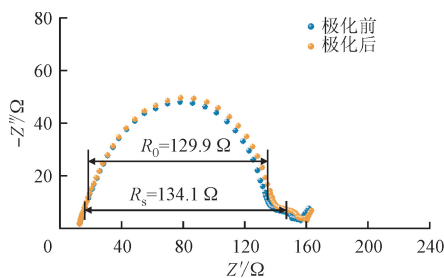
数的大小表征其传递锂离子能力的强弱。本文采用了 $\text{Li}|\text{Li}$ 对称电池测定不同隔膜-电解液系统的锂离子迁移数。在初始状态下, 电池系统中的所有可迁移离子均对电荷传输产生影响, 此时电池的初始电流最大。随着极化过程的进行, 电池内部逐渐形成稳定的离子浓度梯度, 阴离子的迁移受到抑制, 电流主要由阳离子(即锂离子)贡献, 记录此时的稳态电流。此时, 记录稳态电流并通过式(1)计算得到锂离子迁移数, 如表 2 所示。不同隔膜-电解液系统的直流极化曲线和 EIS 如图 5~7 所示。PP2500、PP3501 和 PP2325 所对应的电解液-隔膜系统的锂离子迁移数分别为 0.215、0.278 和 0.472。PP2500、PP3501 和 PP2325 所对应的电解液-隔膜系统的锂离子电导率(t_{Li^+} 与电导率的乘积)^[29] 分别为 0.039、0.103 和 0.059 mS/cm , PP3501 与 OPED-30 组合的电解液-隔膜系统具有最高的锂离子传导能力。

表 2 不同电解液-隔膜系统的锂离子迁移数计算结果

隔膜	R_0/Ω	R_s/Ω	$I_0/\mu\text{A}$	$I_s/\mu\text{A}$	t_{Li^+}
PP2500	129.9	134.1	68.85	48.69	0.215
PP3501	216.4	232.1	43.30	35.15	0.278
PP2325	114.0	121.8	73.00	58.65	0.472



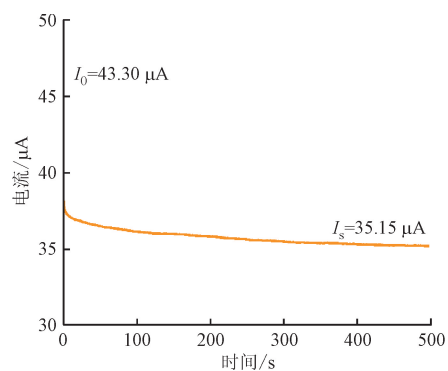
(a) 时间-电流曲线



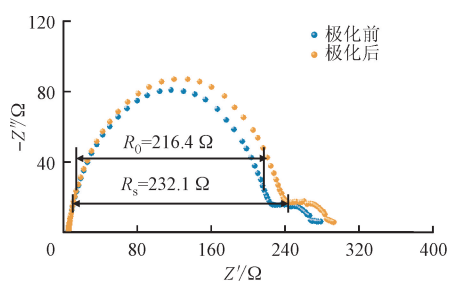
(b) 直流极化前、后的 EIS 图谱

图 5 PP500 隔膜-电解液系统的直流极化曲线和 EIS 图谱

Fig. 5 Time-current curves and EIS curves of PP2500 separator-electrolyte systems



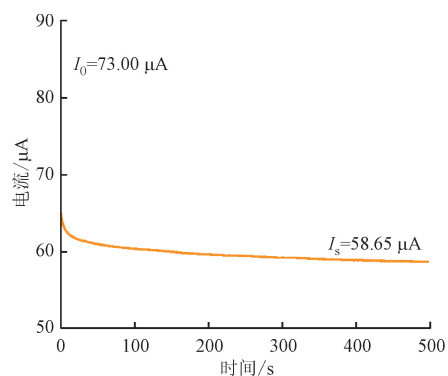
(a) 时间-电流曲线



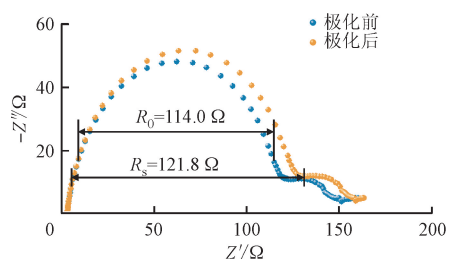
(b) 直流极化前、后的 EIS 图谱

图 6 PP3501 隔膜-电解液系统的直流极化曲线和 EIS 图谱

Fig. 6 Time-current curves and EIS curves of PP3501 separator-electrolyte systems



(a) 时间-电流曲线



(b) 直流极化前、后的 EIS 图谱

图 7 PP2325 隔膜-电解液系统组的直流极化曲线和 EIS 图谱

Fig. 7 Time-current curves and EIS curves of PP2325 separator-electrolyte systems

2.2 电解液-隔膜系统对锂枝晶形成的抑制作用

为了进一步研究电解液与隔膜相互作用对电池循环过程中锂金属负极表面形貌的影响,使用 OPED-30 电解液与不同的隔膜配对,组装了 Li|Li 对称电池。电池在 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度和 $1 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 容量下循环,其电压分布数据如图 8 所示。

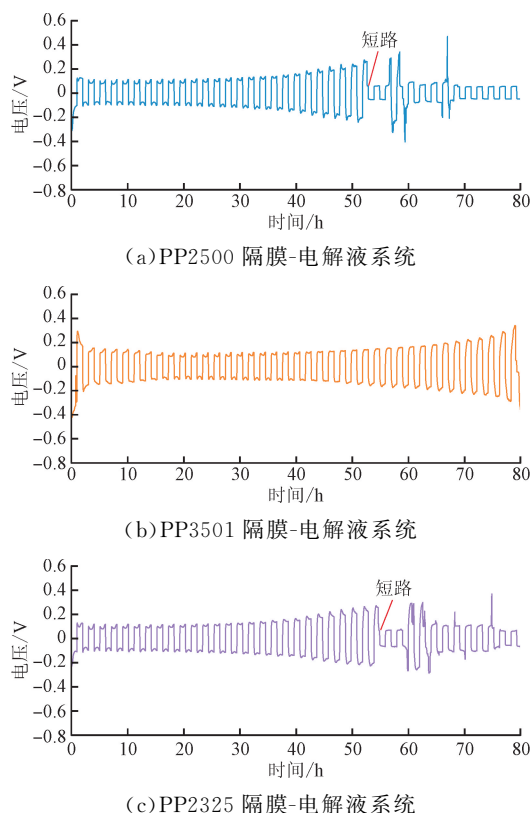


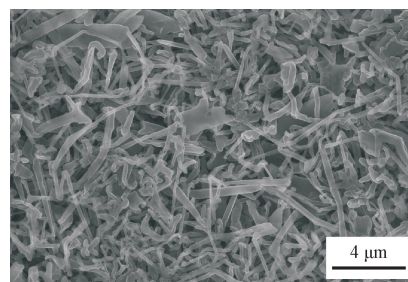
图 8 不同电解液-隔膜系统组装的 Li|Li 对称电池循环电压分布

Fig. 8 Cycle voltage distribution of Li|Li symmetric cells assembled with different electrolyte-separator systems

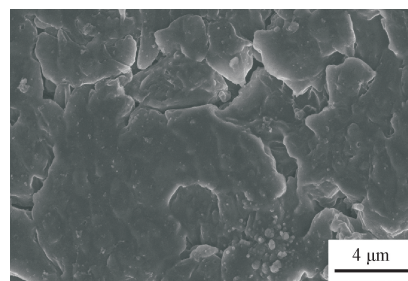
在初始 50 h 的循环过程中,3 种电解液-隔膜系统组装的 Li|Li 对称电池均能正常循环。初期,所有电池的过电位都在 $0.05 \sim 0.1 \text{ V}$ 之间,但随着时间的推移,使用 PP2500 和 PP2325 隔膜的电池在约 55 h 后发生了短路。而 PP3501 与 OPED-30 组成的电解液-隔膜系统能够保持 Li|Li 对称电池循环超 80 h。

将循环 50 h 的 Li|Li 对称电池进行拆解,并通过 SEM 观察锂金属表面的形貌,结果如图 9 所示。使用 PP2500 与 OPED-30 组成的电解液-隔膜系统无法抑制锂枝晶的生长。如图 9(a)所示,锂金属表面出现长针状、细条状的锂枝晶。由于这些锂枝晶尖端具有较高的表面能,它们会持续朝尖端方向生长,导致锂的不均匀沉积,最终可能穿透隔膜并引发电池短路。相比之下,PP3501 与 OPED-30 组成的

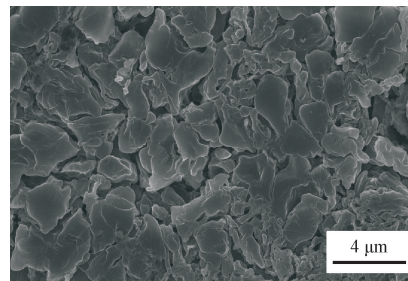
电解液-隔膜系统能够有效抑制突触状、长针型锂枝晶的形成。如图 9(b)所示,锂金属表面呈现出紧凑且均匀的形貌,表明该系统促进了锂枝晶的横向生长,形成了更大的锂晶粒结构。这些较大的锂颗粒通过分散电流,显著减少了非活性锂的产生,从而降低了电池短路的风险,并赋予电池较好的循环能力。PP2325 与 OPED-30 组成的电解液-隔膜系统在一定程度上抑制长针型锂枝晶的形成。如图 9(c)所示,锂金属表面呈现短棒状结构,说明该系统能够在一定程度上阻止锂枝晶横向生长。然而,锂沉积形态仍然不均匀,这可能导致非活性锂的形成,从而降低库伦效率。此外,非活性锂的产生还可能导致隔膜孔隙堵塞,影响电池的循环稳定性。综上所述,PP3501 与 OPED-30 组成的电解液-隔膜系统最有利于锂金属表面形貌的稳定性,能够有效促进锂金属电池的长期稳定循环。



(a)PP2500 隔膜-电解液系统



(b)PP3501 隔膜-电解液系统



(c)PP2325 隔膜-电解液系统

图 9 不同隔膜-电解液系统组装的 Li|Li 对称电池循环后的锂金属表面的 SEM 图片

Fig. 9 SEM images of lithium metal surfaces after cycling in Li|Li symmetric cells assembled with different electrolyte-separator systems

2.3 锂金属电池 Li|LFP 性能评估

与传统的锂离子电池不同,锂金属电池采用锂金属作为负极。将石墨替换为锂金属作为负极,其理论比容量从 $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 大幅度提高到 $3860 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。然而,锂金属电池会面临锂枝晶形成的严峻挑战。传统的有机电解液由于与锂金属之间发生较多的副反应,无法支持锂金属电池的循环稳定性,从而限制了锂金属电池的发展。此外,高温环境还会加速电解液的降解,进一步加剧这些问题。

图 10 展示了使用磷酸铁锂作为正极(面容量为 $1.91 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$,质量负载约为 11.25 mg/cm^2)和锂金属(厚度为 $200 \mu\text{m}$)作为负极的电池长循环性能测试结果,其中锂金属未经过任何化学改性或钝化。不同电解液-隔膜系统组装的电池在 0.5C 下的初始比容量分别:PP2500 为 $122 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,PP3501 为 $129 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,PP2325 为 $125 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。电解液-隔膜系统的锂离子迁移效率越高,组装的电池在放电时表现出更高的比容量,这与上述的锂离子传递效率测试结果一致。PP3501 与 OPED-30 组合的隔膜-电解液系统具有最高的初始放电比容量,并能够在超过 100 圈的稳定循环中维持良好的性能。使用 PP2500、PP2325 与 OPED-30 组合的隔膜-电解液系统的 Li|LFP 电池分别在第 69 圈和第 50 圈发生短路,可能是因为锂金属表面不均匀的锂沉积导致产生锂枝晶而造成的。综上所述,采用 PP3501 和 OPED-30 为电解液-隔膜系统的 Li|LFP 电池能够在高负载磷酸铁锂正极的情况下,保持稳定循环,并避免锂枝晶的生成或短路故障。

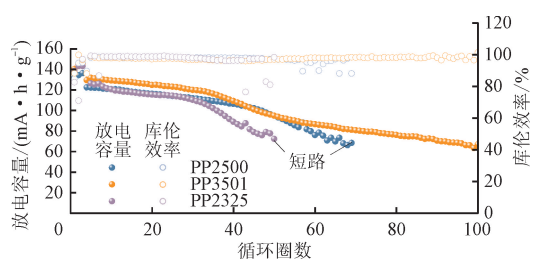


图 10 不同电解液-隔膜系统组装的 Li|LFP 电池的长循环性能测试

Fig. 10 Long-cycle performance tests of Li|LFP batteries assembled with different electrolyte-separator systems

2.4 隔膜-电解液系统与电池的构效关系解析

OPED-30 与 PP3501 隔膜组合在 Li|LFP 电池中表现出的优异性能(初始放电容量 $129 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,循环稳定性超 100 圈)源于其界面特性与离子传输动力学的协同优化。首先,PP3501 的表面活性剂改性

显著改善了与离子液体基电解液的润湿性。接触角测试显示,PP3501 与 OPED-30 的接触角为 58.1° ,远低于未改性的 PP2500 (72.4°),表明其表面极性更适配离子液体的低极性特性(见图 2)。优异的润湿性促使电解液充分填充隔膜孔隙(孔隙率为 55%),形成均匀的锂离子传输通道,从而降低界面阻抗(EIS 测试显示,PP3501 系统内阻仅为 3.31Ω ,见表 2)。这与文献报道的润湿性优化可减少局部电流密度极化、抑制枝晶生长的结论一致^[22]。其次,PP3501 的孔径($0.064 \mu\text{m}$)分布与 OPED-30 中 Li^+ 溶剂化团簇的流体力学直径(约 $0.08 \mu\text{m}$)^[30] 高度适配(见表 1)。这种尺寸匹配通过降低离子迁移的曲折度,提升了锂离子扩散效率,进而提高锂离子迁移数($t_{\text{Li}^+} = 0.278$)。相较于 PP2500 ($t_{\text{Li}^+} = 0.215$)和 PP2325 ($t_{\text{Li}^+} = 0.472$),PP3501 的迁移数虽非最高,但其锂离子电导率(0.103 mS/cm)达到最优值,表明其平衡了迁移效率与整体导电性^[29]。这种协同效应可归因于表面活性剂对隔膜-电解液界面化学的调控,促进 Li^+ 的快速脱溶剂化^[17]。此外,SEM 分析表明,PP3501 系统下的锂金属表面呈现紧凑的块状沉积(见图 9(b)),而 PP2500 则形成针状枝晶(图 9(a))。这种形貌差异源于 PP3501 对锂沉积动力学的调控:其表面活性剂可能诱导 PF_6^- 阴离子优先吸附于隔膜-电解液界面,形成富 LiF 的 SEI 层,其高机械强度(纳米压痕模量为 8.2 GPa)可抑制枝晶穿刺^[17, 30]。同时,PP3501 的高结晶度与 OPED-30 的热稳定性协同作用,抑制高温下隔膜收缩和电解液分解,进一步保障循环稳定性(见图 10)。文献研究表明,此类界面工程可显著降低非活性锂的生成,从而提升库仑效率^[28]。综上,OPED-30 与 PP3501 的协同优势源于润湿性优化、孔径适配及界面化学稳定性的多重作用,为高负载锂金属电池的实用化提供了关键解决方案。

3 结论与展望

本文主要探讨了不同的电解液-隔膜系统电池性能中的关键作用。隔膜的选择对锂金属电池的循环性能产生了深远影响,尤其是与离子液体基电解液的兼容性密切相关,主要结论如下。

(1) 使用 OPED-30 离子液体基电解液与 PP3501 隔膜组合时,能够实现均匀且大块的锂沉积形貌。相比之下,PP2500、PP2325 与 OPED-30 组合时,倾向于产生针型或突触型锂枝晶,这种不均匀沉积可能导致锂金属电池在循环过程中发生短

路,显著缩短电池的循环寿命。

(2) OPED-30 与 PP3501 组合的隔膜-电解液系统具有最佳的锂离子电导率(0.103 mS/cm),使得 Li|LFP 电池在 11.25 mg/cm^2 的高负载量下,能够实现较高的放电比容量($129 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 0.5C),并稳定循环超 100 圈。离子液体基电解液-隔膜系统的研究对于实现锂金属电池的商业应用至关重要,本研究为离子液体基电解液中隔膜选择的优化提供了参考。

尽管本研究证实了 OPED-30 与 PP3501 隔膜组合在锂金属电池中的性能优势,但仍存在一定的局限性。首先,研究仅聚焦于单一离子液体($[\text{P}_{4441}\text{O}_1][\text{PF}_6]$)与聚丙烯隔膜的兼容性,未深入探索其他离子液体类型及其与不同隔膜材料的相互作用。此外,尽管通过表面活性剂改性提升了 PP3501 隔膜的性能,但其具体作用机制(如活性剂分子在电解液中的溶解稳定性、对 Li^+ 溶剂化结构的调控路径)尚未通过更为精细的表征手段深入探讨。这些局限性为未来的研究指明了方向。

(1) 系统研究不同离子液体(如磷基、吡咯烷基)与陶瓷复合隔膜、纤维素基隔膜的兼容性,建立“电解液化学-隔膜结构-界面稳定性”的构效关系数据库,以期发现更多具有潜力的电解液-隔膜组合,优化电池的性能。

(2) 采用原位表征技术(如原位 FTIR、XPS、operando AFM)动态追踪隔膜-电解液界面演化过程,揭示表面活性剂对锂沉积形貌的调控机制,进一步理解表面改性技术在电池中的作用,为改进隔膜性能提供理论依据。

参考文献:

- [1] FU Liang, 卢天健, LUO J K. 一种微型锌/空气电池的开发 [J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(7): 791-794
FU Liang, LU Tianjian, LUO J K. Development of micro zinc/air battery [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2008, 42(7): 791-794.
- [2] 徐俊, 郭喆晨, 谢延敏, 等. 储能锂电池系统综合管理研究进展 [J]. 西安交通大学学报, 2024, 58(10): 1-23.
XU Jun, GUO Zhechen, XIE Yanmin, et al. Review of research progress in integrated management for energy storage lithium battery systems [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2024, 58(10): 1-23.
- [3] CHEN Xin, ZHAO Chengcheng, YANG Kai, et al. Conducting polymers meet lithium-sulfur batteries: progress, challenges, and perspectives [J]. Energy & Environmental Materials, 2023, 6(5): e12483.
- [4] 张宝权, 王树众, 刘璐, 等. 超临界溶剂热合成纳米磷酸铁锂晶体生长机制探究 [J]. 西安交通大学学报, 2023, 57(2): 100-109.
ZHANG Baoquan, WANG Shuzhong, LIU Lu, et al. Supercritical solvothermal synthesis and growth mechanism of LiFePO_4 nanocrystals [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2023, 57(2): 100-109.
- [5] SUN Shiyi, CUI Xiangming, MA Qianqian, et al. Insight into the role of crystallinity in oxide electrolytes enabling high-performance all-solid-state lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 650(Part A): 659-668.
- [6] SUN Shiyi, WANG Jianan, ZONG Shirong, et al. Integration plasma strategy controlled interfacial chemistry regulation enabling planar lithium growth in solid-state lithium metal batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(47): 2304929.
- [7] WANG Jianan, CHEN Xin, WANG Zhenyu, et al. Establishing highly efficient absorptive and catalytic network for depolarized high-stability lithium-sulfur batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465: 142657.
- [8] WANG Jianan, YANG Kai, SUN Shiyi, et al. Advances in thermal-related analysis techniques for solid-state lithium batteries [J]. InfoMat, 2023, 5(4): e12401.
- [9] SUN Shiyi, WANG Jianan, CUI Xiangming, et al. Plasma-strengthened ionic conducting network enabling highly safety separator toward all-climate lithium metal batteries [J]. Applied Surface Science, 2024, 644: 158796.
- [10] LIN Dingchang, LIU Yayuan, CUI Yi. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries [J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(3): 194-206.
- [11] XU Wu, WANG Jiulin, DING Fei, et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(2): 513-537.
- [12] KLEIN S, BÄRMANN P, BEUSE T, et al. Exploiting the degradation mechanism of NCM523 || graphite lithium-ion full cells operated at high voltage [J]. ChemSusChem, 2021, 14(2): 491.
- [13] ESHETU G G, JEONG S, PANDAR P, et al. Comprehensive insights into the thermal stability, biodegradability, and combustion chemistry of pyrrolidinium-based ionic liquids [J]. ChemSusChem, 2017, 10(15): 3146-3159.
- [14] LE BIDEAU J, VIAU L, VIOUX A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(2): 907-925.
- [15] OHNO H. Electrochemical aspects of ionic liquids [M].

- 2nd ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2011.
- [16] HE Taohong, HAN Yushan, SHI Bofang, et al. Electrode-electrolyte interphases in lithium-based rechargeable batteries with ionic liquid electrolytes: recent advances and future perspectives [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2024, 12(47): 32593-32612.
- [17] GIRARD G M A, HILDER M, NUCCIARONE D, et al. Role of Li concentration and the SEI layer in enabling high performance Li metal electrodes using a phosphonium Bis(fluorosulfonyl)imide ionic liquid [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2017, 121(39): 21087-21095.
- [18] FORSYTH M, GIRARD G M A, BASILE A, et al. Inorganic-organic ionic liquid electrolytes enabling high energy-density metal electrodes for energy storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 609-617.
- [19] HOWLETT P C, MACFARLANE D R, HOLLENKA MP A F. High lithium metal cycling efficiency in a room-temperature ionic liquid [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(5): A97-A101.
- [20] PATHIRANA T, KERR R, FORSYTH M, et al. Electrochemical formation in super-concentrated phosphonium based ionic liquid electrolyte using symmetric li-metal coin cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(12): 120526.
- [21] GIRARD G M A, HILDER M, ZHU H, et al. Electrochemical and physicochemical properties of small phosphonium cation ionic liquid electrolytes with high lithium salt content [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(14): 8706-8713.
- [22] STEFAN C S, LEMORDANT D, CLAUDE-MONTIGNY B, et al. Are ionic liquids based on pyrrolidinium imide able to wet separators and electrodes used for li-ion batteries? [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(2): 1174-1178.
- [23] HUIE M M, DILEO R A, MARSCHLOK A C, et al. Ionic liquid hybrid electrolytes for lithium-ion batteries: a key role of the separator-electrolyte interface in battery electrochemistry [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(22): 11724-11731.
- [24] HUANG Xiaosong. Separator technologies for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 15(4): 649-662.
- [25] DEIMEDE V, ELMASIDES C. Separators for lithium-ion batteries: a review on the production processes and recent developments [J]. *Energy Technology*, 2015, 3(5): 453-468.
- [26] GUK H, KIM D, CHOI S H, et al. Thermostable artificial solid-electrolyte interface layer covalently linked to graphite for lithium ion battery: molecular dynamics simulations [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(6): A917-A922.
- [27] EVANS J, VINCENT C A, BRUCE P G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes [J]. *Polymer*, 1987, 28(13): 2324-2328.
- [28] SUN Shiyi, WANG Jianan, CHEN Xin, et al. Thermally stable and dendrite-resistant separators toward highly robust lithium metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(41): 2202206.
- [29] ATIK J, WINTER M, PAILLARD E. Local superconcentration via solvating ionic liquid electrolytes for safe 4.3 V lithium metal batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 415: 140181.
- [30] HASANPOOR M, EFTEKHARNIA M, PATHIRANA T, et al. Understanding the role of separator and electrolyte compatibility on lithium metal anode performance using ionic liquid-based electrolytes [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(6): 6310-6323.

(编辑 杜秀杰)