

固体电解质涂层隔膜的制备及性能研究

李涛¹, 吉 闫², 张京涛¹, 张兆龙¹, 顾岩岭¹, 陈召勇^{1*}

(1.长沙理工大学材料科学与工程学院新能源动力电池研究所, 湖南 长沙 410114;

2.长沙理工大学物理与电子科学学院, 湖南 长沙 410114)

摘要:以无机固体电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 为涂覆材料, 采用简单刮刀涂覆法在商用 PE 隔膜表面均匀涂覆功能化涂层。利用扫描电子显微镜、循环伏安、交流阻抗、恒电流充放电等测试方法对涂层隔膜的热稳定性、吸液性、保液性、表面形貌、电化学性能进行表征, 研究 LATP/PE 涂层隔膜性能。结果表明, 与商用 $7\ \mu\text{m}$ PE 隔膜相比, LATP/PE 涂层隔膜的孔隙率、热稳定性和吸液率等指标均有大幅度改善。LATP/PE 涂层隔膜为 $23\ \mu\text{m}$ (L_2 样品) 时具备最佳的电化学性能, 扣式电池在 $0.1\ \text{C}$ 倍率下的首次放电比容量为 $162.79\ \text{mAh/g}$, 在 $1\ \text{C}$ 倍率下循环 100 圈后容量保持率为 120%。软包锂离子电池在 $1\ \text{C}$ 的电流密度下循环 100 圈后容量保持率为 74.12%。

关键词:锂离子电池; 涂层隔膜; LATP; 固体电解质; 软包电池

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)12-0104-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.021

Preparation and property study of solid electrolyte coated separator

LI Tao¹, JI Yan², ZHANG Jing-tao¹, ZHANG Zhao-long¹, GU Yan-ling¹, CHEN Zhao-yong^{1*}

(1. Institute of New Energy and Power Battery, School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China; 2. School of Physics & Electronic Science, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), a kind of inorganic solid electrolyte, is applied as a functional coating on the surface of commercial polyethylene (PE) separators through common scraper-coating method. A series of characterization analysis, such as scanning electron microscopy, cyclic voltammetry, AC impedance and galvanostatic charge-discharge, etc. are utilized to evaluate the thermal stability, liquid absorption, liquid retention, surface morphology and electrochemical performance of the coated separator. The performance of LATP/PE coated separator with different thickness is further explored. Compared with the commercial $7\ \mu\text{m}$ PE separator, the porosity, thermal stability and liquid absorption rate of the obtained coated separator are significantly improved. LATP/PE coated separator with a thickness of $23\ \mu\text{m}$ (L_2 sample) exhibits the best electrochemical performance, and the coin-cell assembled with this separator shows an initial discharge specific capacity of $162.79\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $0.1\ \text{C}$ and a capacity retention rate of 120% after 100 cycles at $1\ \text{C}$. The soft pack lithium-ion battery with such a separator delivers a capacity retention of 74.12% after 100 cycles at $1\ \text{C}$.

Key words: lithium-ion battery; separators coating; LATP; solid state electrolyte; soft pack battery

绿色可再生能源是实现“碳达峰”、“碳中和”战略目标的必由之路, 然而大多数可再生能源具有间歇性和地域性等特点, 需借助大规模储能技术实现并网使用。锂离子电池由于具有高能量密度、长循环寿命、低自放电等优势, 在小型电子产品等领域得到广泛使用^[1-2]。然而, 锂离子电池在充放电过程中易形成不规则的锂枝晶, 导致剥离的锂被不可逆消耗, 降低电池的库伦效率, 最终枝晶穿透隔膜导致电池短路^[3-4]。

为了解决上述问题, 科研人员进行了大量的探索, 如优化电解质添加剂、构建人工固体电解质膜

(SEI)、设计 3D 可嵌入骨架以及对隔膜进行改性。然而, 添加剂的加入会一定程度上改变原来电解液体系的溶剂化结构; 构建 SEI 膜及 3D 骨架的方法相对繁琐, 不利于商业化推广; 隔膜改性操作简单且可规模化, 被认为是解决锂离子电池枝晶问题的可行方法之一。目前, 商用锂离子电池大多采用聚烯烃类微孔隔膜, 如聚乙烯、聚丙烯及聚乙烯/聚丙烯复合膜等^[5-6], 虽然具备良好的机械强度和优异的化学稳定性, 但其在高温下易热收缩, 无法抑制枝晶穿透, 极大地弱化了电池的安全性, 甚至可能导致热失控引发火灾爆炸等问题^[7-8]。为了进一步提高锂离子

收稿日期: 2023-02-21; 修回日期: 2023-10-03

基金项目: 长沙市科技重大专项(kh2003021); 国家自然科学基金面上项目(51874048); 湖南省教育厅重点科学研究项目(19A003)

作者简介: 李涛(1997-), 男, 硕士生, 研究方向为新能源材料与器件, 774336721@qq.com; 陈召勇(1974-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为先进电池与材料, 通讯联系人, chenzhao-yongcioc@126.com。

子电池的安全性能,研究者对商业隔膜进行了一系列的改性,包括PE隔膜修饰、采用耐高温聚合物作为隔膜组分、陶瓷颗粒涂覆改性聚合物基膜等^[9-12]。如Kim等^[13]报道了一种三维有序多孔聚酰亚胺(PI)隔膜,PI可以提高电解液的润湿性,促进电流均匀分布,并提高正极 LiCoPO_4 的循环稳定性。Ryou等^[14]利用聚多巴胺(PDA)对聚乙烯(PE)隔膜进行改性,提高了隔膜的离子电导率。Huo等^[15]制备了聚偏氟乙烯(PVDF)和 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (LLZTO)包覆的新型PP隔膜,改进后的隔膜可以促进锂离子的迁移,并固定阴离子,使锂离子在负极表面均匀沉积。相较于前2种方法,在商用隔膜表面涂覆陶瓷颗粒形成功能涂层,一方面可以在保留聚烯烃类隔膜多微孔的优势下改善其耐热性,降低热收缩率,提升吸液和保液能力,同时可以降低电池的自放电率,改善电池的整体电化学性能。然而,普通陶瓷颗粒电导率低甚至有的具有绝缘性,将其涂覆在隔膜表面将加大电解液和电极之间的界面内阻,导致电池的性能衰减,因此限制了其在大容量锂离子电池中的应用^[16-17]。采用可传导锂离子的固体电解质材料作为隔膜涂层是一种有效的替代方案^[18-20]。

钠快离子导体型(NASICON)无机固体电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)具有高的离子电导率、较宽的电压窗口等特点而被广泛研究^[21-22]。将其制备成浆料涂覆在隔膜表面,不仅可以促进锂离子传输,还可以实现高的热稳定性^[23-25]。因此,笔者通过简单涂敷工艺将不同LATP含量的浆料刮涂在商用PE隔膜上,并研究了不同厚度对LATP/PE涂层隔膜的形貌、吸液/保液能力及热稳定性等的影响。

1 材料与试剂

行星式真空搅拌机,MSK-SFM-16型,深圳市科晶智达科技有限公司生产;平板涂覆机,MSK-AFA-SC200型,深圳市科晶智达科技有限公司生产;软包锂电池小试线,深圳市科晶智达科技有限公司生产;超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;循环水式多用真空泵,米函科技有限公司生产;真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;手套箱,上海米开罗那机电技术有限公司生产;电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;充放电测试仪,深圳市新威尔电子有限公司生产;扫描电子显微镜,日本JEOL生产;EDS,阿美特克材料分析部

生产。

PE隔膜(7 μm),湖南中锂新材料科技有限公司生产;LATP(300 nm),深圳市科晶智达科技有限公司生产;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),国药集团化学试剂有限公司生产;磷酸铁锂,东莞科路得创新科技有限公司生产;无水乙醇,成都市科隆化学品有限公司生产;实验室用水均为去离子水。

2 实验方法

2.1 涂层隔膜的制备

称取一定量PVDF(3%)溶于NMP溶液中,真空搅拌若干小时至完全溶解。将LATP和PVP(0.5%)加入到上述溶液中持续搅拌至形成均匀黏粘性悬浊液,LATP含量分别为16.5%、21.5%、26.5%和31.5%。随后将裁剪好的隔膜用胶带平敷在涂覆机上,通过简单的刮刀涂覆法进行单面涂覆,控制推刀速度为75%。在50℃下真空干燥5 h后再进行反面涂覆,最后将涂覆好的隔膜置于玻璃板上烘干备用。为了方便比较,将7 μm 的商用PE隔膜记为 L_0 ,获得的不同厚度的LATP涂层隔膜分别记为 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 。

2.2 涂层隔膜物理性能实验

2.2.1 孔隙率的测试

将隔膜裁切成圆片(直径为18 mm),测量其厚度和面积以算出体积并称量质量记为 m_1 。将隔膜浸泡在正丁醇试剂中,待其达到饱和吸附后取出,用滤纸擦去隔膜表面残余的正丁醇,此时隔膜质量记为 m_2 。孔隙率(P)计算式为:

$$P = [(m_2 - m_1) / \rho V] \times 100\% \quad (1)$$

其中: ρ 为正丁醇密度,0.808 g/cm^3 ; V 为膜的体积。

2.2.2 热稳定性测试

将LATP/PE涂层隔膜与商业PE隔膜置于烘箱中,分别在130、150、170℃下干燥0.5 h,拍照并记录烘干前后隔膜的面积变化。

2.2.3 保液率测试

称取隔膜的质量记为 m_1 ,将隔膜浸入电解液中6 h,取出浸润后的隔膜,称取浸泡后隔膜的质量记为 m_2 。计算保液率(W):

$$W = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\% \quad (2)$$

2.3 锂离子电池的组装

2.3.1 2025扣式电池的组装

正极材料的制备:将商用磷酸铁锂、乙炔黑、PVDF以8:1:1的质量比混合,添加适量NMP作分散剂,经真空搅拌机分散均匀后刮涂在铝箔上,在真

空干燥箱中 80℃ 干燥 12 h。将干燥后的正极材料冲成直径为 12 mm 的电极片,备用。

CR2025 扣式电池的组装流程:在高纯氩手套箱(水、氧质量分数 $<0.01 \mu\text{g/g}$)中进行电池组装。组装顺序为:正极壳—正极—电解液:1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ [$V(\text{EC}):V(\text{DMC})=1:1$]—锂片(直径 15 mm、厚度 1 mm)—镍网—负极壳—压力封装。

2.3.2 软包电池的制备

软包电池的制备流程如下:涂布—涂布—烘烤—辊压—裁片切片—叠片—焊接极耳—铝塑膜冲坑—顶侧封边—烘烤电芯—注电解液—真空预封—真空静置—电池化成—成品封口—电池整形—成品测试。其中正极材料为商用 NCM523,负极为商用石墨。

3 结果与分析

3.1 隔膜的物理性能

为了探究不同厚度对 L ATP/PE 涂层隔膜的物理性能影响,分别对经过改性后的样品进行热稳定性、孔隙率、吸液率和厚度等测试,结果如表 1 所示。

表 1 不同样品物理性能表征

编号	厚度/ μm	固含 量/%	孔隙 率/%	吸液 率/%	热收缩率/%		
					130℃	150℃	170℃
L_0	7	0.00	11.12	128.30	26.00	玻璃化	玻璃化
L_1	13	16.5	12.84	320.00	3.20	50.62	53.76
L_2	23	21.5	13.12	353.70	1.20	6.60	14.60
L_3	24	26.5	12.37	335.70	0.00	5.60	13.60
L_4	36	31.5	7.24	191.50	0.00	2.40	7.20

注:固含量为涂层浆料中 L ATP 质量分数。

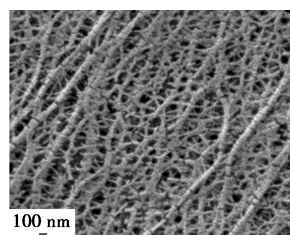
相较于商用的 7 μm PE 隔膜 L_0 , L ATP/PE 涂层隔膜的吸液率和孔隙率均明显提高。当 L ATP/PE 涂层隔膜厚度为 23 μm 时(L_2),涂层隔膜表现出最佳的吸液率和孔隙率,分别为 353.70% 和 13.12%,这可归因于适量的 L ATP 颗粒在隔膜表面无序堆积而形成“微孔”,从而导致涂层隔膜的孔隙率提高。进一步增加涂层隔膜的厚度, L ATP/PE 涂层隔膜的吸液率和孔隙率呈下降趋势,这是由于过多的 L ATP 颗粒堵塞了 PE 隔膜表面的原始微孔。

从 L_0 、 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 样品在不同温度下保温 0.5 h 后的光学照片中可以看出,改性后 L ATP/PE 涂层隔膜的热稳定性得到较大改善。当 L ATP/PE 涂层隔膜的厚度为 36 μm (L_4)时,涂层隔膜在不同

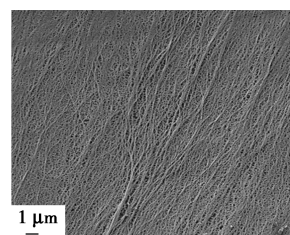
温度下的热收缩率均最小。 L_1 样品的厚度仅为 13 μm 时,在 170℃ 的高温下出现了 53.76% 的热收缩率,而 L_4 样品的热收缩率仅为 7.2%。由此可见,隔膜厚度对热稳定性具有重要影响。

3.2 涂层隔膜的形貌分析

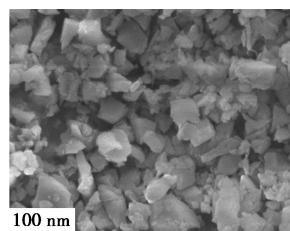
涂层隔膜样品及商用 PE 隔膜的 SEM 图如图 1 所示。从图 1(a)、图 1(b)中可以看出,商用 PE 隔膜表现出均匀的孔隙结构,尺寸约为 300~400 nm,这可归因于聚乙烯的均匀交联。图 1(c)~图 1(j)中可以看出, L ATP 颗粒尺寸约为 300 nm,且均匀平铺在 PE 隔膜表面。 L ATP 涂层不仅可以实现锂离子的快速传导,涂层内多孔的构造也可以增加其与电解液的接触面积,进而提高涂层隔膜对电解液的吸收效果。然而,从图 1(i)~图 1(j)中可以看出,过量的 L ATP 填入将造成“团聚”现象,导致 L ATP/PE 涂层隔膜的孔隙率和吸液率下降。



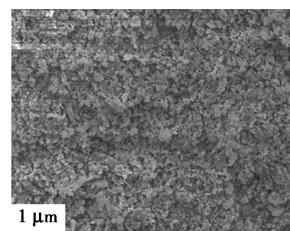
(a)商用 PE 隔膜 L_0 的 SEM 图



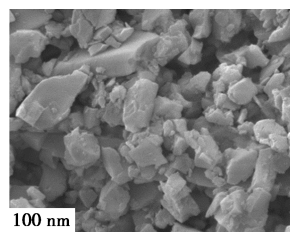
(b)商用 PE 隔膜 L_0 的 SEM 图



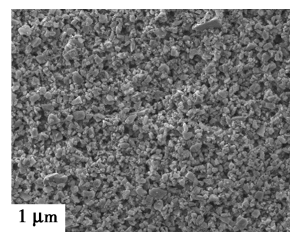
(c) L_1 样品的 SEM 图



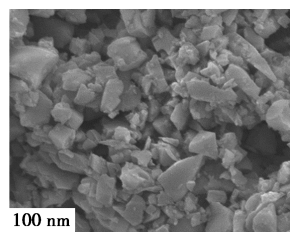
(d) L_1 样品的 SEM 图



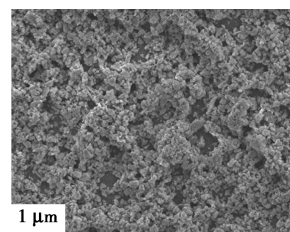
(e) L_2 样品的 SEM 图



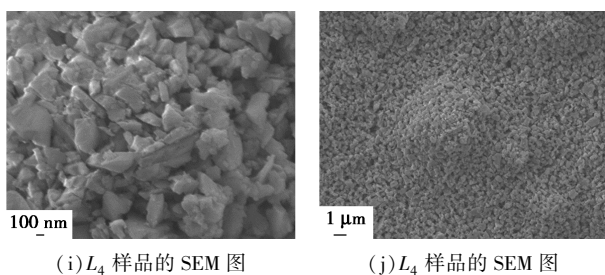
(f) L_2 样品的 SEM 图



(g) L_3 样品的 SEM 图

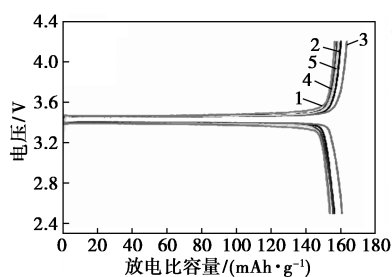


(h) L_3 样品的 SEM 图

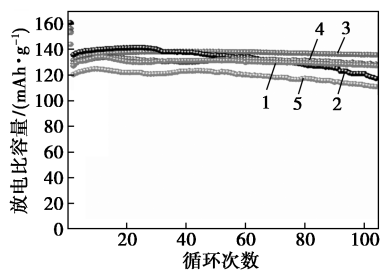
(i) L_4 样品的 SEM 图(j) L_4 样品的 SEM 图图 1 7 μm 商用 PE 隔膜和涂层隔膜的 SEM 图

3.3 电化学性能分析

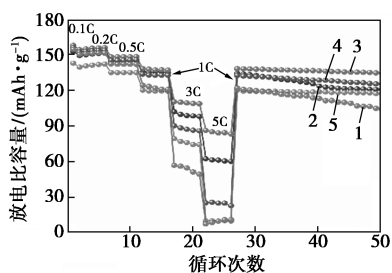
为了探究 L ATP/PE 涂层隔膜对电池电化学性能的影响,以 L_0 、 $L_1 \sim L_4$ 样品为隔膜,分别组装成扣式电池,并进行了一系列电化学测试,结果如图 2 所示。



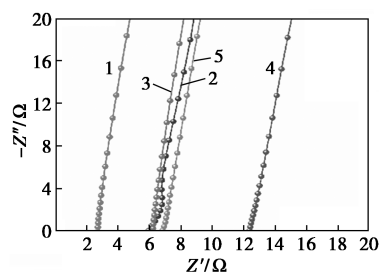
(a) 不同样品的首次放电曲线



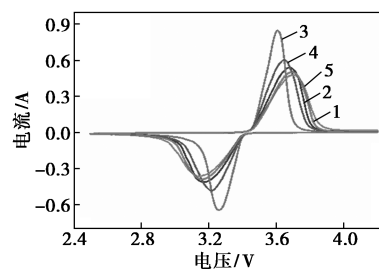
(b) 不同样品 1 C 循环曲线



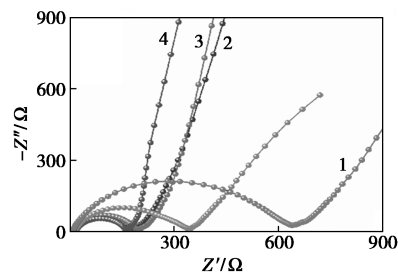
(c) 不同样品倍率曲线



(d) 不同样品的离子电导率曲线



(e) 不同样品的 CV 曲线



(f) 不同样品的 EIS 曲线

1— L_0 ; 2— L_1 ; 3— L_2 ; 4— L_3 ; 5— L_4

图 2 涂层隔膜和商用 7 μm PE 隔膜组装扣式电池的电化学性能对比图

从图 2(a)中可以看出,采用不同 L ATP/PE 涂层隔膜组装的扣式电池的嵌锂和脱锂均在 3.45 V 附近,符合 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的转换,表现出典型的磷酸铁锂材料特征。在 0.1 C 的倍率下, $L_1 \sim L_4$ 和 L_0 样品的首次放电比容量分别为 156.31、162.79、158.79、154.9 mAh/g 和 153.78 mAh/g。其中, L_2 样品表现出最高的放电比容量,且具有最小的极化电压;而 L_0 样品的比容量最低。表明 L ATP 涂层降低了锂离子传输阻抗,提高了材料的放电容量。

从图 2(b)中可以看出, L_2 样品在循环 100 圈后容量保持率为 120%,而 L_0 样品在同样的测试条件下容量保持率仅为 94%,即 L ATP 改性的隔膜对电池的循环性能有较大的提升。这是由于 L ATP 涂层不仅可以提高电解液离子的传导速率,同时其可作为保护层缓解电解液对电极表面的侵蚀,从而提升电池的循环寿命。从图 2(c)中可以看出, L_2 样品在 5 C 倍率放电容量可达 93 mAh/g,而对比样 L_0 仅为 13 mAh/g。随着 L ATP 含量的增加,电池的倍率性能降低,这是由于过多的 L ATP 导致隔膜孔隙堵塞,电解液扩散受阻。

从图 2(d)中可以看出, $L_0 \sim L_4$ 隔膜的离子电导率分别为 9.8294×10^{-4} 、 8.813×10^{-3} 、 1.4586×10^{-3} 、 7.7346×10^{-3} S/cm 和 2.4863×10^{-4} S/cm。从图 2(e)中可以看出,所有的样品均表现出明显的氧化还原峰,其中 L_2 样品的 CV 图谱中氧化还原峰的强

度最大,峰位移最小,表明其具有更小的极化电压,这与图 2(a)中的充放电曲线的结论相一致。相比之下, L_0 样品展示出 1 对明显宽化的氧化还原峰,且两峰之间的电势差较大,对应于较差的氧化还原可逆性。从图 3(f)中可以看出,所有曲线在高频区均呈现为半圆型,低频区为斜线,分别对应电荷转移电阻及扩散电阻。通过对比可以发现,经过 L ATP 涂层改性的电池的电阻均呈减小趋势,对应于快速的电荷传质过程。这归因于 L ATP 涂层高的离子电导特性,有助于提高锂离子的传输,从而降低电池的整体阻抗。

L_0 和 L_2 样品循环 100 圈后隔膜的 SEM 如 3 所示。

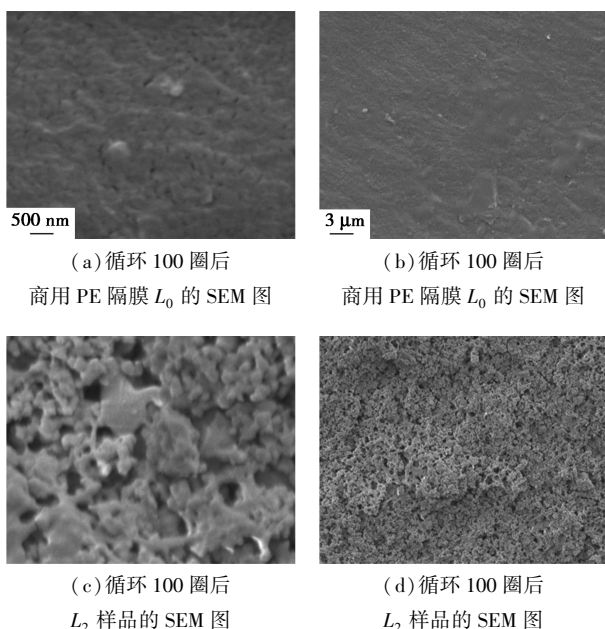


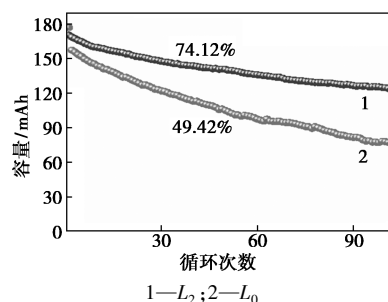
图 3 L_0 和 L_2 样品循环 100 圈后隔膜的 SEM

从图 3(a)、图 3(b)中可以看出,未改性的隔膜表面形成了一层 SEI 膜,原始隔膜的微孔被阻塞,电解液的传输通道被破坏,导致离子传输受阻。由图 3(c)、图 3(d)中可以看出,L ATP 改性后 L ATP/PE 涂层隔膜的微观形貌在循环 100 圈前后未发生明显改变,多孔结构得到较好地保留,表明 L ATP 涂层不仅可以保证离子的快速传输,同时可以作为保护层抑制电解液腐蚀负极,从而提升电池的循环寿命。

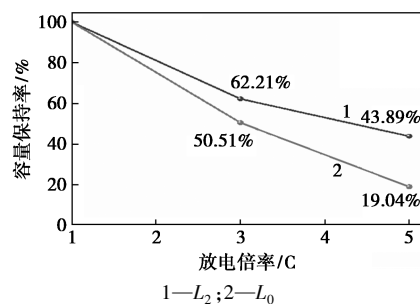
为了对所制备样品的实用性进行评估,组装了软包锂离子电池并对其电化学性能进行了测试,结果如图 4 所示。由图 4 可见,以 L_2 样品组装的软包锂离子电池在 1 C 倍率下循环 100 圈后容量保持率为 74.12%,远高于 L_0 样品的容量保持率(49.42%),

进一步说明 L ATP 涂层改性可大幅提高软包锂离子电池的循环稳定性。

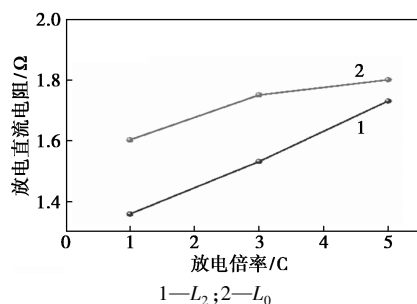
从图 4(b)中可以看出, L_2 样品在 3 C、5 C 倍率下容量保持率分别为 62.21%和 43.89%;而 L_0 样品在相应测试条件下的容量保持率分别为 50.51%和 19.04%。从图 4(c)中可以看出,经改性后的 L_2 样品在高倍率下放电后电阻变化较 L_0 样品明显减小,这与图 4(b)中的倍率测试结果相吻合,进一步表明该工作的优越性。



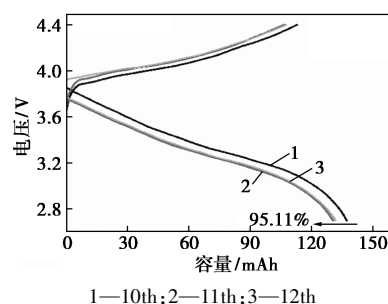
(a) L_0 和 L_2 样品软包电池循环 1 C 曲线



(b) L_0 和 L_2 样品软包电池倍率曲线



(c) L_0 和 L_2 样品软包电池电阻随倍率变化曲线



(d) L_0 样品软包电池自放电曲线

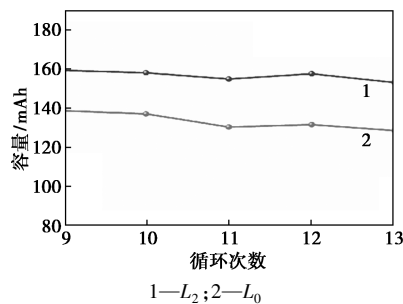
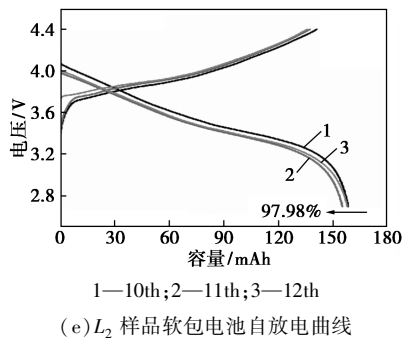


图 4 L_2 样品和商用 PE 隔膜 L_0 组装软包锂离子电池电化学性能对比

自放电率作为评判电池耐久性的标准而受到研究者们广泛关注,对 2 组软包锂离子电池进行了自放电测试。具体测试条件为:将软包电池以 1 C 倍率循环 10 次,充满电后搁置 168 h,再将搁置后的电池以 1 C 倍率进行放电。从图 4(d)、图 4(e)中可以看出, L_0 样品在搁置 168 h 后,首次放电容量为搁置前容量的 95.11%,而 L_2 样品容量保持率为 97.98%。从图 4(f)中可以看出,从第 11~13 圈,不同电池的容量都呈现出降低—升高—降低的趋势。而 L_2 样品的容量始终高于 L_0 样品,且其在 11~12 圈的曲线的斜率明显高于 L_0 样品,表明即使经过长时间搁置, L_2 样品依旧表现出良好的容量保持率。综上可得,LATP 涂层改性后的 PE 隔膜可提高软包锂离子电池整体电化学性能。

4 结论

采用简单的刮涂法将 LATP 涂覆在商用 PE 隔膜表面,并研究了不同厚度 LATP/PE 涂层隔膜的表现形貌、热稳定性及电化学性能。结果表明,尺寸约 300 nm 的 LATP 可以均匀分布在 PE 隔膜表面,LATP/PE 涂层隔膜不仅提高了隔膜的离子传导率,其热稳定性也得到了明显提升。电化学测试结果表明,在 2025 扣式电池中,23 μm 的 LATP/PE 涂层隔膜 L_2 样品具备最佳的电化学性能。电池在 0.1 C

的倍率下,首次放电比容量为 162.79 mAh/g,在 1 C 的电流密度下循环 100 圈后容量保持率为 120%,远高于 7 μm 的商用 PE 隔膜样品 L_0 。当组装成软包锂离子电池时, L_2 样品在 1 C 的倍率下循环 100 圈后容量保持率为 74.12%,远高于 L_0 样品的 49.42%。且 L_2 样品的内阻、倍率和自放电率等性能相较于 L_0 样品均有明显提升。

参考文献

- [1] Liu C, Li F, Ma L P, *et al.* Advanced materials for energy storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2010, 22(8): E28-62.
- [2] Liang Y, Zhao C Z, Yuan H, *et al.* A review of rechargeable batteries for portable electronic devices [J]. *Info Mat*, 2019, 1(1): 6-32.
- [3] Hao Z, Wu Y, Zhao Q, *et al.* Functional separators regulating ion transport enabled by metal-organic frameworks for dendrite-free lithium metal anodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(33): 2102938.
- [4] Bae J, Qian Y, Li Y, *et al.* Polar polymer-solvent interaction derived favorable interphase for stable lithium metal batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3319-3327.
- [5] Zhang L, Li X, Yang M, *et al.* High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: Advances and perspective [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 41: 522-545.
- [6] Yu J, He Y, Zou S, *et al.* Redox-active manganese dioxide@ polypropylene hybrid separators for advanced lithium ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 144757.
- [7] Shi C, Zhang P, Chen L, *et al.* Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 547-553.
- [8] Shi C, Dai J, Shen X, *et al.* A high-temperature stable ceramic-coated separator prepared with polyimide binder/ Al_2O_3 particles for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 517: 91-99.
- [9] Yang C, Tong H, Luo C, *et al.* Boehmite particle coating modified microporous polyethylene membrane: A promising separator for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 348: 80-86.
- [10] Feng G, Li Z, Mi L, *et al.* Polypropylene/hydrophobic-silica-aerogel-composite separator induced enhanced safety and low polarization for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 376: 177-183.
- [11] Sheng L, Xie X, Sun Z, *et al.* Role of separator surface polarity in boosting the lithium-ion transport property for a lithium-based battery [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(5): 5212-5221.
- [12] Gong Z, Zheng S, Zhang J, *et al.* Cross-linked PVA/HNT composite separator enables stable lithium-organic batteries under elevated temperature [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(9): 11474-11482.

(下转第 116 页)

- [16] Mesa S, Arboleda J, Echavarría A, *et al.* Ferrierite zeolite passivation and its catalytic application in toluene disproportionation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 208: 115147.
- [17] Ngo H, Dunn R O, Hoh E. C₁₈-unsaturated branched-chain fatty acid isomers; Characterization and physical properties [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2013, 115(6): 676–683.
- [18] Graça I, Bacariza M C, Chadwick D. Glucose isomerisation into fructose over Mg-impregnated Na-zeolites; Influence of zeolite structure [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 225: 130–139.
- [19] 陈春雨, 王卉, 于琴琴, 等. 低温等离子体与天然丝光沸石协同降解正己醛 [J]. *无机化学学报*, 2012, 28(5): 881–887.
- [20] Lu B W, Oumi Y, Itabashi K, *et al.* Effect of ammonium salts on hydrothermal synthesis of high-silica mordenite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 81(1–3): 365–374.
- [21] 杨中路, 范明明, 张萍波. 镁碱沸石的改性及催化油酸异构化制备异硬脂酸 [J]. *中国油脂*, 2021, 46(9): 57–61.
- [22] Wang X S, Li R J, Yu C C, *et al.* Study on the reconstruction in the crystallization process of mordenite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 311: 110665.
- [23] Jin Y J, Li Y D, Zhao S L, *et al.* Synthesis of mesoporous MOR materials by varying temperature crystallizations and combining ternary organic templates [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 147(1): 259–266.
- [24] Wang X S, Li R J, Yu C C, *et al.* Study on the reconstruction in the crystallization process of mordenite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 311: 110665.
- [25] Devautour S, Abdoulaye A, Giuntini J C, *et al.* Localization of water molecules and sodium ions in Na-mordenite, by thermally stimulated current measurement [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(38): 9297–9301.
- [26] Zhukov Y M, Efimov A Y, Shelyapina M G, *et al.* Effect of preparation method on the valence state and encirclement of copper exchange ions in mordenites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 224: 415–419.
- [27] Qiu Y, Hou X, Liu G Z, *et al.* Fast recovery of Brønsted acid sites lost during high-temperature calcination in HZSM-5 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 243: 176–185.
- [28] Wiedemann S C C, Muñoz-Murillo A, Oord R, *et al.* Skeletal isomerisation of oleic acid over ferrierite; Influence of acid site number, accessibility and strength on activity and selectivity [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 329: 195–205.
- [29] Freitas C, Barrow N S, Zhlobenko V. Accessibility and location of acid sites in zeolites as probed by FT-IR and MAS-NMR [J]. *Johnson Matthey Technology Review*, 2018, 62(3): 279–290.
- [30] Gould N S, Xu B. Quantification of acid site densities on zeolites in the presence of solvents via determination of extinction coefficients of adsorbed pyridine [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 358: 80–88.
- [31] Ha L, Mao J B, Zhou J X, *et al.* Skeletal isomerization of unsaturated fatty acids on Beta zeolites; Effects of calcination temperature and additives [J]. *Applied Catalysis A General*, 2009, 356: 52–56. ■
- [13] Maeyoshi Y, Ding D, Kubota M, *et al.* Long-term stable lithium metal anode in highly concentrated sulfolane-based electrolytes with ultrafine porous polyimide separator [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2019, 11(29): 25833–25843.
- [14] Ryou M H, Lee Y M, Park J K, *et al.* Mussel-inspired polydopamine-treated polyethylene separators for high-power Li-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(27): 3066–3070.
- [15] Huo H, Li X, Chen Y, *et al.* Bifunctional composite separator with a solid-state-battery strategy for dendrite-free lithium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 29: 361–366.
- [16] Shomura R, Tamate R, Matsuda S. Lithium-ion-conducting ceramics-coated separator for stable operation of lithium metal-based rechargeable batteries [J]. *Materials*, 2022, 15(1): 322.
- [17] Shi K, Xu Z, Zheng D, *et al.* Sandwich-like solid composite electrolytes employed as bifunctional separators for safe lithium metal batteries with excellent cycling performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(9): 4660–4670.
- [18] Liang T, Cao J H, Liang W H, *et al.* Asymmetrically coated LAGP/PP/PVDF-HFP composite separator film and its effect on the improvement of NCM battery performance [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(70): 41151–41160.
- [19] Jung Y C, Kim S K, Kim M S, *et al.* Ceramic separators based on Li⁺-conducting inorganic electrolyte for high-performance lithium-ion batteries with enhanced safety [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 675–683.
- [20] Shi J, Xia Y, Han S, *et al.* Lithium ion conductive Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ based inorganic-organic composite separator with enhanced thermal stability and excellent electrochemical performances in 5 V lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 389–395.
- [21] Giarola M, Sanson A, Tietz F, *et al.* Structure and vibrational dynamics of NASICON-Type LiTi₂(PO₄)₃ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(7): 3697–3706.
- [22] Yan Z, Pan H, Wang J, *et al.* Suppressing transition metal dissolution and deposition in lithium-ion batteries using oxide solid electrolyte coated polymer separator [J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(8): 088201.
- [23] Li S, Lu J, Geng Z, *et al.* Solid polymer electrolyte reinforced with a Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃-coated separator for all-solid-state lithium batteries [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2022, 14(1): 1195–1202.
- [24] Xu J, Li Y, Lu P, *et al.* Water-stable sulfide solid electrolyte membranes directly applicable in all-solid-state batteries enabled by superhydrophobic Li⁺ conducting protection layer [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 12(2): 2102348.
- [25] Liao C, Mu X, Han L, *et al.* A flame-retardant, high ionic conductivity and eco-friendly separator prepared by papermaking method for high-performance and superior safety lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 48: 123–132. ■