锂离子电池隔膜研究现状

翟梦真，王晓涵，张　妍，陈海燕，高　歌，潘义航，贺晓亮
（河南工程学院 纺织工程学院，河南 郑州 450007）

摘　要：锂离子电池具有质量轻、能量密度高、循环寿命长、无记忆效应等优点，广泛应用于电子设备、新能源汽车等领域。作为电池主要组成部分的隔膜材料起着隔离正负极，防止电池发生短路和为锂离子提供通道的作用，其性能与电池的电化学性能和安全性能密不可分。介绍了聚烯烃隔膜存在的问题及改性方法，阐述了静电纺纳米纤维隔膜和耐高温隔膜材料的研究进展，展望了电池隔膜的发展方向。

关键词：锂离子电池隔膜；改性；纳米纤维；耐高温
中图分类号：TM912　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1673－0356(2021)08－0005－04

随着全球能源危机日益加剧及环境污染问题的凸显，化学电源技术的发展越来越引起人们的关注，新能源汽车取代燃油车成为行业关注重点。基于锂离子电池高能量密度、长循环寿命、无记忆效应等优点，使其成为新能源汽车的主要能源。构成锂离子电池的主要部分是正负极、隔膜及电解液等材料，其中隔膜材料作为锂离子电池的关键部件之一，具有隔离正负极防止短路的作用，要求其具有较高的离子传导能力，使得锂离子能够通过隔膜自由移动，实现良好的电池充放电性能[1]。为了使电池获得优良的电化学性能和稳定的安全性能，隔膜材料在锂离子电池运用中还应具有良好的绝缘性、稳定的化学特性、较高的机械强度、较高孔隙率和较好的热尺寸稳定性等特点。分析了商业化聚烯烃隔膜和静电纺纳米纤维隔膜特点及其改性研究现状，以及聚酰亚胺、聚苯硫醚和聚醚醚酮等新型耐高温隔膜材料的研究进展。

1　聚烯烃隔膜

由于具有价格低、力学性能优异和电化学性能稳定等优点，当前使用的锂电子电池大多为聚烯烃类隔膜，如聚乙烯、聚丙烯及其三层复合膜[2]。然而也存在弊端：一方面聚烯烃类隔膜材料在高温下会发生急剧的热收缩，意味着当电池在大倍率下充放电时，隔膜有严重收缩的倾向使正负极材料接触，电池内部短路，发生热失控现象，给锂离子电池带来一定的安全隐患；另一方面，聚烯烃类隔膜吸液和保液性能差也会影响电池的安全性能[3]。

目前，可通过辐射接枝改性、涂层改性、有机/无机复合膜等方法对聚烯烃类隔膜进行改性以提高隔膜的热稳定性和亲液性，进一步使隔膜使用安全性得到提高；为改善聚烯烃隔膜的整体性能还可通过优化隔膜制备工艺来实现，如薄膜的相转化制备工艺、拉伸工艺等[4－6]。

1.1　辐射接枝改性

辐射接枝改性是指在隔膜表面利用物理辐射或化学处理的方法来产生活性物质，从而达到与含有亲水基的物质接枝共聚的效果，进而增强隔膜的多种性能。膜表面的氧化反应或交联反应可使用辐射接枝改性，来增强其表面的润湿性。辐射接枝改性分成电子束接枝、等离子体接枝、γ 射线接枝等。

Lee 等[7]在 PE 隔膜表面使用电子束辐照法，达到其表面接枝上 2，4，6，8-四甲基-2，4，6，8-四乙烯基环四硅氧烷，将改性隔膜组装为 $LiCoO_2$/C 电池，研究表明隔膜离子电导率随着接枝程度的变化而变化，当接枝率为 6%时达到峰值 0.7 mS/cm；电化学稳定性增强，电化学稳定窗口增加到 5.2 V，高电压循环性能更好。高俊娜等[8]使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（TMPTA）白油分散液基于 γ 射线接枝获得溶胀 PE 隔膜，其拉伸强度和穿刺强度在 15 kGy 辐照剂量下均有提升。

1.2　涂层改性

表面涂层可依据涂层物种类的不同，分为有机涂层和无机涂层。作为无机物涂层，纳米氧化铝（Al_2O_3）因其自身具有极好的热稳定性和化学稳定性以及较低成本等特性，在聚烯烃隔膜的制备过程中经常被当做

收稿日期：2021-03-30
基金项目：2020 年河南省高校国家级大学生创新创业训练计划项目（202011517012）
作者简介：翟梦真（1999-），女，本科，E-mail：381030238@qq.com。

陶瓷涂层使用。

雷京等[9]在 9 μm 厚的 PE 隔膜一侧涂覆 3 μm 厚的 Al_2O_3 层，测试分析表明该方法制备的新型隔膜的电芯内阻得到了显著的降低，与未进行涂覆的隔膜组装电池相比，所制备隔膜组装电池在充放电过程中温度降低 3 ℃左右。胡志宇等[10]分别将氧化铝、硫酸钡、锆钛酸铅、二氧化钛、沉积相二氧化硅 5 种无机纳米材料涂覆在 PP 膜上，以此制备复合隔膜来提高隔膜的热尺寸稳定性，经 140 ℃高温处理后，复合隔膜的热收缩率相较于原隔膜减小 1 倍以上，可使锂电池的热安全性能得到了极大改善。

有机涂层物如聚偏氟乙烯(PVDF)等氟系聚合物及其共聚物具有良好的化学稳定性、耐热稳定性和较高的机械强度，且对电解液有良好的润湿性，广泛应用于电池隔膜行业。郭峰等[11]在 PP/PE 隔膜表面涂上一层厚度为 1 μm 的聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)层，制备复合隔膜。相较于原隔膜，涂层隔膜的拉伸强度和吸液率分别提高了 21%和 17.1%，热收缩率降低和孔隙率明显降低，但仍保持良好的透气性；涂层隔膜电池内阻降低 20%以上，比容量增加，电池低温放电和荷电性能得到改善，抗过充能力提高，循环性能增强。

1.3 纳米纤维复合改性

将静电纺纳米纤维沉积在聚烯烃隔膜的一侧或两侧以制备复合隔膜，来改善隔膜的热稳定性、润湿性和保液性等性能，改善电池的电化学性能。Lee 等[12]将聚偏氟乙烯/三氟氯乙烯/三氧化二铝复合纳米纤维沉积在聚烯烃隔膜两侧制备了三层复合隔膜。结果发现所制备的三层复合隔膜具有良好的热尺寸稳定性和良好的电池循环性能。梁银峥[13]为了改善聚烯烃隔膜与聚偏氟乙烯纳米纤维之间的黏附性能，在使用氩常压等离子体的条件下，对聚烯烃隔膜表面进行处理，提升了纳米纤维与聚烯烃隔膜间的黏结力，减少复合隔膜分层现象的发生。

2 静电纺纳米纤维隔膜

静电纺丝法是聚合物在电场力作用下被拉伸成超细纤维的一种方法，是目前最为行之有效的制备纳米纤维方法之一[14-15]。相比于传统的制膜技术，静电纺丝膜由纳米纤维互相搭接形成三维多孔结构，其孔隙率高且孔径均匀有助于提高隔膜电化学性能[16]。

将石墨烯与其他无机或有机材料复合制备的纳米纤维膜，在机械性能、孔隙率和比表面积等方面得到增强。Bao 等[17]采用静电纺丝法制备了石墨烯-聚醋酸乙烯酯共混纳米纤维薄膜，发现石墨烯可有效改善原始薄膜的力学性能。Wu 等[18]还发现在石墨烯引入的情况下，聚偏氟乙烯纳米纤维的比表面积能够通过界面极化得到显著的提高。李辉[19]也采用同样方法制备了聚酰亚胺/石墨烯复合纳米纤维，发现聚酰亚胺与石墨烯复合后使得材料的力学性能、电学性能和热稳定性均得到提升。

巩桂芬等[20]将制备的静电纺聚酰亚胺酸/二氧化钛复合膜进行热亚胺化处理得到聚酰亚胺/二氧化钛复合纳米膜。结果发现所制备的纳米纤维膜具有三维网状结构，它的热尺寸稳定性和电化学性能得到改善，在 25 ℃，1 C 条件下经过 100 次充放电循环后所组装电池的库仑效率仍能保持在 96.7%。

3 耐高温隔膜材料

大功率锂离子电池的发展对隔膜的性能尤其是高温尺寸稳定性提出了更高的要求。因此，不断研发高性能的新型耐高温隔膜材料成为迫切需求。

3.1 聚酰亚胺(PI)隔膜

作为整体性能较优异的高分子材料之一，聚酰亚胺在耐高温锂离子电池隔膜的候选材料中，可以承受 400 ℃以上的高温，熔点不明显，具有高的绝缘性能，使其成为最佳候选材料之一。目前主要通过两步法制备，首先由均苯四甲酸二酐和 4,4-二胺基二苯醚在极性溶剂中通过酸酐与氨基之间的亲核取代反应合成聚酰胺酸(PAA)前驱体，再经热亚胺化制备聚酰亚胺。在热亚胺化过程中，PAA 在高温作用下，其分子中羧基和氨基会脱水进一步反应生成酰亚胺，或者在互相间的亲核取代反应条件下生成胺和酐，进一步使亚胺结构通过生成物胺与 PAA 中的亲电羰基反应产生[21]。

Reinhardt 等[22]在基板上涂抹 PAA，通过逐渐升高温度来实现亚胺化，得到含有 POSS 结构的交联 PI 隔膜。Miao 等[23]将制备的静电纺 PI 纳米膜用作锂离子电池隔膜，发现 PI 纳米纤维膜表现出良好的电解润湿性归因于 PI 拥有和液体电解质相似的极性，大大促进隔膜对电解质的吸收能力。PI 纳米隔膜所组装的电池的初始放电比容量(在 0.2 C 倍率下为 160 mAh/g)

高于 Celgard 隔膜所组装的电池，同时显出更低的界面阻抗和更高的倍率性能。胡旭尧[24]对聚酰亚胺隔膜材料组装成的电池性能进行研究，结果表明：与传统的商业化 PP 隔膜相比，150 ℃时 PI 隔膜稳定性较强。并且确定了 SiO_2 纳米颗粒掺杂量为 52%时为最优选择，吸液率与孔隙率分别提高 31%和 4%，离子电导率为 0.308 S/m，组装成电池首次放电比容量为 139 mAh/g，90 次循环后容量保持率为 89.9%。

3.2　聚苯硫醚(PPS)隔膜

PPS 具有优良的耐化学性能、绝缘性和尺寸稳定性，可在 190 ℃下连续使用，可以用 PPS 无纺布为支撑基底来构筑高安全性和高性能的电池隔膜。通过在 PPS 无纺布表面涂覆聚合物电解质聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)和纳米 SiO_2 的方法制备得到所设计的复合隔膜，并成功运用于锂离子电池中。结果表明，在不同倍率下，复合隔膜组装电池的放电比容量始终高于聚烯烃隔膜电池。燃烧试验与热处理试验的结果显示，复合隔膜具有良好的阻燃性能，即使在 250 ℃下仍能够表现出优良的尺寸稳定性[25]。

3.3　聚醚醚酮(PEEK)隔膜

PEEK 在 200 ℃时也能保持良好的尺寸稳定性，具有良好的热稳定性。可在商业 PP 膜表面涂覆 PEEK/PVP 聚合物，得到不仅具有耐热性能还具有优异电解液润湿性能和界面相容性的 PEEK/PP 双层复合锂离子电池隔膜。相较于 PP 隔膜，复合膜的耐高温性能、电解液润湿性能和电池充放电比容量得到提高[26]。

通过相分离方法可制备 PEEK 隔膜，其离子电导率可达 1.064 mS/cm，所组装成的 LiFePO4/Li 电池 5C 电流下的放电比容量为 124.1 mAh/g，隔膜在 350 ℃处理后，依然能够进充行放电，表现出优异的耐高温性能[27]。

4　结语

新能源汽车的兴起和发展带动了锂离子电池市场及电池隔膜市场的迅速发展，出于安全等多方面的考虑，隔膜中动力锂离子电池隔膜的发展最为引人注目。动力锂离子电池隔膜除常规隔膜物理机械性能和电化学性能等方面要求外，还要求其具有优异的尺寸稳定性以应对高倍率充放电和使用过程等导致的高温安全性需求。目前主要可以通过三个方面来解决这一需求问题：一是对现有的常温电池隔膜材料进行改性使其电化学性能得到改善的同时，耐热性能得到提高；二是对现有的耐高温隔膜材料制备工艺进行优化以降低其成本，使其得到推广；三是积极开发新的性能优异和热尺寸稳定性优异的隔膜材料，以满足动力锂离子电池隔膜不断发展的需求。

参考文献：

[1] 刘会会，柳邦威.锂电池隔膜生产技术现状与研究进展[J].绝缘材料，2014，47(6)：1－5，9.

[2] 肖　伟，巩亚群，王　红，等.锂离子电池隔膜技术进展[J].储能科学与技术，2016，5(2)：188－196.

[3] 孙美玲，唐浩林，潘　牧.动力锂离子电池隔膜的研究进展[J].材料导报，2011，25(5)：44－50.

[4] 张　伟，吴耀根.锂电池隔膜行业现状与发展趋势探讨[J].塑料制造，2015，(6)：64－69.

[5] 刘新民，许春霞，葛　涛，等.过氧化物交联聚乙烯的力学性能研究[J].现代塑料加工应用，2003，15(6)：14－16.

[6] 毛新欣.锂离子电池新型隔膜材料的制备及其性能研究[D].新乡：河南师范大学，2012.

[7] LEE J Y，LEE Y M，BHATTACHARYA B，*et al*. Separator grafted with siloxane by electron beam irradiation for lithium secondary batteries[J].Electrochimica Acta，2009，54(18)：4 312－4 315.

[8] 高俊娜，崔国士，何欢欢，等.湿法聚乙烯锂电隔膜敏化辐射交联效应与性能研究[J].河南化工，2020，37(2)：29－32.

[9] 雷　京，朱　丹，容亮斌，等.Al_2O_3 涂覆 PE 膜制备锂离子电池的高倍率性能[J].电池，2018，48(5)：341－343.

[10] 胡志宇，李利平，周建军，等.无机复合锂离子电池隔膜的制备及性能研究[J].高分子学报，2015，59(11)：1 289－1 293.

[11] 郭　锋，刘月学，姜铁坤，等.隔膜涂覆改善锂离子电池性能的研究[J].电池，2015，45(3)：146－148.

[12] LEE Y，JEONG Y B，KIM D. Cycling performance of lithium-ion batteries assembled with a hybrid composite membrane prepared by an electrospinning method[J]. Journal of Power Sources，2010，195(18)：6 197－6 201.

[13] 梁银峥.基于静电纺纤维的先进锂离子电池隔膜材料的研究[D].上海：东华大学，2011.

[14] XUE J，WU T，DAI Y，*et al*. Electrospinning and electrospun nanofibers：Methods，materials，and applications[J]. Chemical Reviews，2019，119(8)：5 298－5 415.

[15] 刘朝军，刘俊杰，丁伊可，等.静电纺丝法制备高效空气过滤材料的研究进展[J].纺织学报，2019，40(6)：134－142.

[16] AHMED F E, LALIA B S, HASHAIKEH R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications[J]. Desalination, 2015, 356: 15－30.

[17] BAO Q L, ZHANG H, YANG J X, *et al*. Graphene-polymer nanofiber membrane for ultrafast photonics[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(5): 782－791.

[18] WU C H, CHOU M H. Sound absorption of electrospun olyvinylidene fluoride/graphene membranes[J]. European Polymer Journal, 2016, 82: 35－45.

[19] 李　辉.聚酰亚胺/氧化石墨烯复合材料的制备及其性能[J].合成树脂及塑料,2020,37(2):25－28.

[20] 巩桂芬,李　泽,王　磊,等.静电纺 TiO_2 改性联苯型聚酰亚胺锂离子电池隔膜[J].材料研究学报,2020,34(3): 169－175.

[21] 张明艳,高　升,吴子剑,等.亚胺化途径对含氟聚酰亚胺薄膜性能的影响[J].航空材料学报,2018,38(6):71－76.

[22] REINHARDT B A, ARNOLD F E. High-temperature reactive thermoplastic aromatic polyimides [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26(8): 2 679－2 691.

[23] MIAO Y E, ZHU G N, HOU H, *et al*. Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2013, 226(6): 82－86.

[24] 胡旭尧.含聚酰亚胺锂离子电池隔膜制备与性能研究[D].长沙:长沙理工大学,2014.

[25] 张静茜,陈　萌,陈东志,等.聚硅氧烷/聚苯硫醚无纺布复合电池隔膜的制备与性能[J].复合材料学报,2019,36(9):1 995－2 001.

[26] 李　净.聚醚醚酮耐高温锂离子电池隔膜[D].上海:上海大学,2019.

[27] LI D, SHI D Q, FENG K, *et al*. Poly(ether ether ketone)(PEEK) porous membranes with super high thermal stability and high rate capability for lithium-ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 530: 125－131.

Research Progress of Separators for Lithium-ion Batteries

ZHAI Meng-zhen, WANG Xiao-han, ZHANG Yan,
CHEN Hai-yan, GAO Ge, PAN Yi-hang, HE Xiao-liang
(School of Textiles, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Lithium-ion batteries had been widely used in the fields of the electronic equipment, new energy vehicles and so on, owing to their light mass, high energy density, long cycling battery life and no memory effect. As the main component of the battery, the lithium-ion battery separator played the role of separating the positive and negative electrodes to prevent short circuit and provide channels for lithium-ions. Its performance affected the electrochemical performance and safety performance of the battery. The problems and modification methods of polyolefin separators were introduced, the research progress of electrospinning nanofiber membranes and high temperature resistant membrane materials were described. The outlook and future directions of the lithium-ion battery separator were also given.

Key words: lithium-ion battery separator; modification; nano fiber; high temperature resistant

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志！

邮发代号:62－284
海外发行代号:DK51021