

先进隔膜材料在锂离子电池中的研究进展

徐佳军^{1,2}, 潘捷苗^{1,2}, 陈 亮^{1*}, 程亚军^{1*}

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:随着锂离子电池作为能量存储装置在电动汽车行业中的广泛应用,高性能锂离子电池的需求愈加旺盛。作为锂离子电池的重要组成部分,高性能电池隔膜也越来越受到关注。过去几年中,研究者们通过各种方法设计制备了具有高孔隙率、对电解液有较强亲和力、高倍率容量、高热稳定性、高电化学稳定性以及其它优异性能的先进隔膜材料,从而显著提高了锂离子电池的能量密度、安全性以及长期使用性能。本文总结了先进隔膜材料在锂离子电池中的最新研究进展,并对其未来发展趋势进行了展望。

关键词:锂离子电池; 聚合物; 隔膜; 高性能

引言

锂离子电池 (LIBs) 可以反复进行充放电,具有成本低、效益高并且对环境污染性较小等优点,极大推动了便携式移动设备、电动汽车以及大规模能量存储装置等技术的发展^[1]。但是目前锂离子电池的应用仍然存在一些问题,例如,如何制造具有更高能量密度的 LIBs 用于电动汽车的能量存储装置;如何进一步提高安全性,从而避免特斯拉汽车爆炸、三星手机由于电池原因而大规模召回等重大安全事件的发生。提高 LIBs 性能的常用方法是优化其关键材料。普通 LIBs 由电极(正极和负极)、电解质和隔膜组成,它们组装在一起并连接到外部电源或负载,如图 1 所示。在这些组件中,隔膜是关键部件,用来隔离正极和负极以防止发生短路;同时,隔膜还必须允许电荷载体如质子(锂离子等)的传输,以实现完整电路。

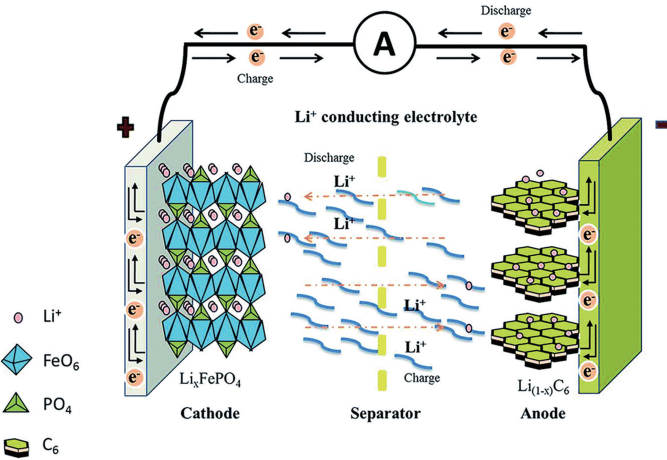


图 1 典型锂离子电池结构示意图^[3]

Figure 1 Schematic illustration of a typical lithium-ion battery^[3]

过去几年中,研究者们通过选择合适的隔膜材料和优化隔膜结构,设计出一系列具有高孔隙率、对电

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.12.009
收稿:2019-09-23;修回:2020-10-26;
作者简介:徐佳军(1994-),男,硕士研究生,研究方向为锂离子电池材料的制备及其性能研究;潘捷苗(1994-),女,硕士研究生,研究方向为水系锂离子电池材料的制备及其性能研究;
* 通讯联系人:陈亮,E-mail:cl@nimte.ac.cn;程亚军,E-mail:chengyj@nimte.ac.cn.

解液有较高亲和力、高倍率容量、高热稳定性、高电化学稳定性等先进隔膜材料,从而显著提高了锂离子电池的能量密度、安全性以及使用寿命。

本文通过对隔膜材料的固有性质、结构设计和优化方案进行分类,总结了先进隔膜材料在锂离子电池中应用的最新进展,展望了未来发展趋势。

1 基于高性能聚合物的隔膜材料

由于目前商业化的聚烯烃类隔膜只能提供有限的耐热性能,研究者们着眼于具有高玻璃化转变温度或者高熔点的聚合物,例如聚醚醚酮(PEEK)、聚酰亚胺(PI)、含氟聚合物等。由这些聚合物制备的隔膜,不仅具有较高的热稳定性、电化学稳定性以及较低的热收缩率,而且具有较高的离子电导率,有助于提高锂离子电池性能。Li 等^[4]把聚醚醚酮(PEEK)溶解在硫酸和甲基磺酸混合溶液中,然后把溶液浇铸在干净玻璃板上,刮膜后把含有聚醚醚酮(PEEK)薄层的玻璃板放入水中,通过相反转法制备出厚度为 30 μ m,具有海绵状均匀孔洞的隔膜材料(如图 2a 和 b 所示)。该隔膜能够在 350 $^{\circ}$ C 不降解,并且在电解液中具有良好浸润性。然而实验过程中使用了浓硫酸和甲基磺酸,这不仅使得制膜成本大幅度上升,也使得隔膜制造过程危险性增加。Li 等^[5]采用羟甲基化聚醚醚酮(OHPEEK)作为原料(如图 2d 所示),通过相转变法制备多孔隔膜。该制备方法绿色环保,并且所制隔膜热收缩率较低(180 $^{\circ}$ C 时面积收缩率为 0%)。更为重要的是,由于羟甲基的引入,隔膜对电解质亲和力得到有效提升,大幅改善了充放电性能。

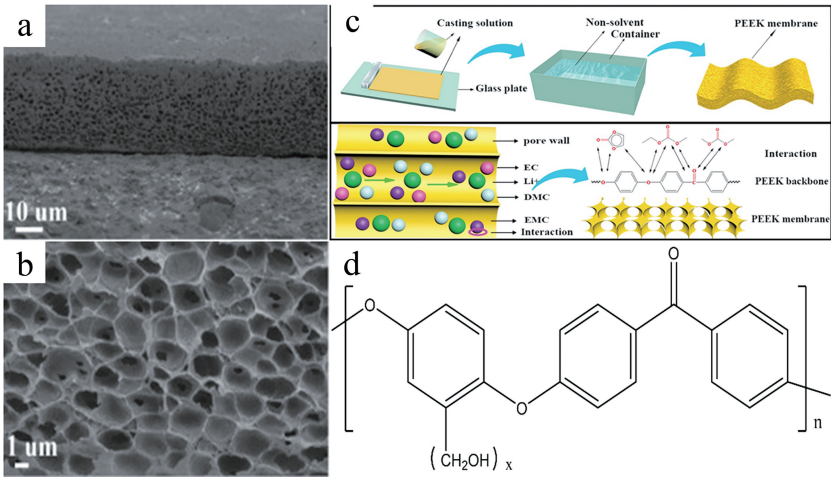


图 2 (a)~(b)PEEK 隔膜的横截面 SEM 图^[4]; (c)PEEK 隔膜制造示意图^[4];
(d)羟甲基化的聚醚醚酮分子结构(OHPEEK)^[5]

Figure 2 (a)~(b) Cross-sectional SEM image of the PEEK membranes^[4]; (c) Schematic principle of the PEEK membranes with sponge-like structure^[4]; (d) molecular structure of the OHPEEK^[5]

由于氟原子半径小,电负性大,并且 C—F 键短,键能高,使得含氟聚合物材料表现出良好的热稳定性以及化学惰性。目前,基于偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物(PVDF-HFP)隔膜材料受到广泛关注。在 Bellcore^[6]方法中,将 PVDF-HFP 与增塑剂共混,随后通过萃取增塑剂以形成微孔。但是该方法中使用的增塑剂,(如常见的邻苯二甲酸二丁酯,DBP)往往对人体有害,同时也增加了制膜成本。PVDF-HFP 隔膜材料也可以通过相转变方法制备^[7],然而非溶剂的加入可能会产生沉淀,从而影响隔膜的均一性。Ye 等^[8]报道了一种基于颗粒间链结构的新型方法来制备 PVDF-HFP 隔膜材料。首先在不同温度下,分别制备 PVDF-HFP/丙酮溶液以及 PVDF-HFP 颗粒/丙酮悬浊液,随后将两者混合均匀,并浇铸在基材上然后在室温下干燥。相比前两种方法,该方法制备出来的隔膜材料由于 PVDF-HFP 颗粒的存在而具有更低的热收缩率,相应电池在高温下具有更高的容量。此外颗粒周围能够形成孔洞并抑制 PVDF-

HFP 结晶,增加了隔膜与电解液的亲和性。

芳香族聚酰亚胺、聚苯并咪唑等是综合性能优异的高分子材料。Li 等^[9]通过水汽诱导相转化法制备了聚苯并咪唑隔膜材料。而对于典型的芳族聚酰亚胺,一般难以熔融和溶解,限制了其加工性能。Kong 等^[10]通过在主链上引入三氟甲基(—CF₃)基团(如图 3 所示),改善其溶解性;通过静电纺丝制膜,然后再经热交联,制备了芳香族聚酰亚胺隔膜材料。这两种隔膜材料都具有较高的力学强度以及热稳定性。此外,这些聚合物含有的氮/氧原子具有较强的极性,使得以这些聚合物为原料所制备的隔膜与电解质存在很强的相互作用,同时对电解液也具有很好的浸润性。

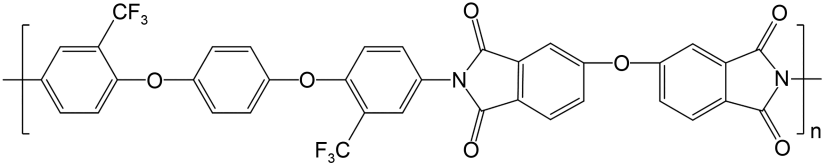


图 3 氟化芳香族聚酰亚胺分子结构^[10]
Figure 3 Molecular structure of the fluorinated polyimide^[10]

2 基于共混型的隔膜材料

聚合物与聚合物共混是一种简单、高效、成本低廉的加工方法。在聚合物中,由于聚偏氟乙烯(PVDF)具有优异的耐老化性和化学稳定性,在室温下具有较高的介电常数,PVDF 基隔膜被广泛应用于锂离子电池中。然而,由于锂离子主要在非晶区进行传导,因此,高结晶度的 PVDF 基隔膜会限制锂离子的传导,从而限制电池的高倍率性能。此外,PVDF 熔点较低,限制了其在极端条件下的应用。研究者们通过一系列方法来降低其结晶度,并提高其耐热稳定性。Zhu 等^[11]在 80℃下将 PVDF 和聚丙烯腈(PAN)溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺中,然后通过静电纺丝制成隔膜材料,随后把隔膜进一步热压,所得到的隔膜拉伸强度超过 20MPa,并且在 200℃下具有良好的尺寸稳定性,Li 等^[12]将力学性能优异的氰乙基纤维素(CEC)、纤维素纳米纤维(CNF)与 PVDF 共混,随后通过无溶剂诱导相转变方法制备隔膜材料。经 XRD 表征表明,随着纤维素材料含量的增加,PVDF 的 α 、 β 、 γ 相半峰宽下降,这表明 CNF 和 CEC 混合物能够有效地抑制 PVDF 晶粒的生长。而高熔点纤维素材料的引入,使得隔膜材料能保持较低的热收缩率。此外,PAN 和纤维素分子内含有的极性基团可促进隔膜与电解液的亲和力,从而提升了电池性能。

无机材料(TiO₂、SiO₂、Al₂O₃ 等)具有较高的热稳定性和较好的亲水性,因此,研究者们将无机材料与聚合物共混来解决隔膜的热稳定性和电解液浸润性问题,如静电纺丝聚合物/无机颗粒混合溶液(TiO₂/纤维素溶液^[13]、SiO₂/聚酰亚胺溶液^[14] GO(氧化石墨烯)/聚氨酯溶液(见图 4a-c)^[15]。通过 SEM/TEM 照片可以看出,一方面,少量无机陶瓷颗粒填充于一些大孔之中,弥补了静电纺丝带来的孔洞不均匀的缺点;另一方面,由于这些无机颗粒与聚合物之间的氢键、范德华力等相互作用力促进了两者相容性,因此大部分无机颗粒可以嵌入聚合物纤维内,抑制聚合物基体结晶,同时也增加了隔膜材料的力学性能和热稳定性。但是静电纺丝会限制无机颗粒的含量,当无机颗粒含量较多时往往会发生团聚。为了解决这个问题,Smith 等^[16]把 PAN 与陶瓷前驱体有机聚硅烷(OPSZ)混合,在静电纺丝过程中固化,形成的纤维表面较为光滑且在 PAN 基体外以及空洞周围产生连续陶瓷网络(如图 4d-f 所示)。在此基础上,进一步研究了 OPSZ 骨架上的侧基(原硅酸四乙酯,TESO)数量对陶瓷网络形成的影响。由于形成了连续陶瓷网络,隔膜的力学性能、热稳定性、亲电解质能力大幅度上升,并且 PAN 基体的结晶度下降,故隔膜材料的综合性能得到大幅提升。

相比静电纺丝方法,通过溶剂(溶剂诱导相转变法等)制备的隔膜材料中无机陶瓷含量相对较多,例

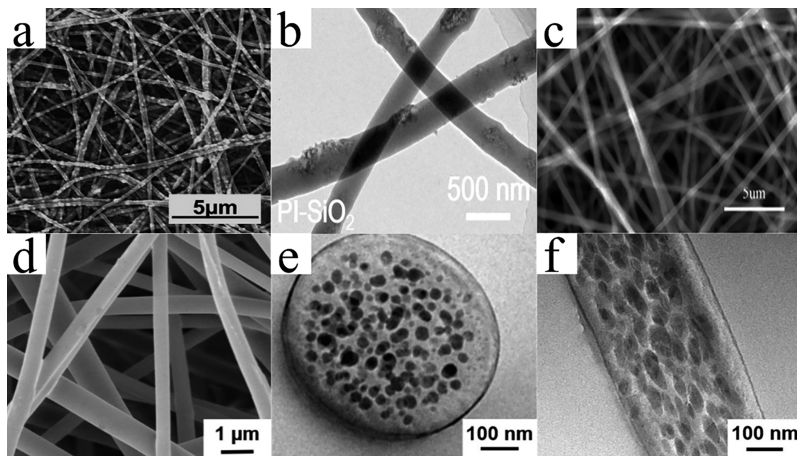


图 4 (a) 含 5% (质量分数) 二氧化钛的纤维素隔膜的 SEM 图像^[13]; (b) PI-SiO₂ 电纺丝隔膜中纳米纤维的 TEM 图像^[14]; (c) PU+0.3% GO 电纺丝隔膜的 SEM 图像^[15]; (d-f) PAN/20% (质量分数) 聚合物衍生的陶瓷复合纳米纤维膜的 TEM、横截面、纵截面 SEM 图像^[16]

Figure 4 (a) SEM images of a cellulose separator containing 5% (wt) titania^[13]; (b) TEM images of nanofibers in a PI-SiO₂ electrospun separators^[14]; (c) TEM images of PU+0.3% GO electrospun separators^[15]; (d-f) TEM, cross-section, longitudinal section SEM images of PAN/20% (wt) polymer-derived ceramic composite nanofiber separators^[16]

如 GO/PVDF-HFP^[17] 中 GO 质量含量可以达到 5%, 是 GO/聚氨酯溶液^[15] 的 10 倍, 从而有利于提高隔膜的力学性能、热稳定性等。此外, Wang 等^[18] 把 ZrO₂ 纤维与 PVDF-HFP 共混, 通过相转换法制备了一种以 PVDF-HFP 为黏合剂、ZrO₂ 纤维为主体来产生空洞的隔膜材料 (见图 5a)。无机填料添加量最多可以达到 75%, 有效地提升了隔膜热稳定性、阻燃性 (见图 5b-c)。此外, 还有研究者把无机氢氧化物阻燃剂添加到聚合物薄膜中以改善隔膜的阻燃性能。但是只有当无机氢氧化物阻燃剂在基体中占有相当比例时, 才能起到良好阻燃效果。Cui 等^[19] 采用非溶剂诱导相分离法 (NIPS) 制备了聚偏氟乙烯与醋酸纤维素共混聚合物电解质隔膜, 同时掺入 Al(OH)₃ (质量分数为 9.1%) 颗粒, 使得聚合物隔膜热稳定性和阻燃性大大提升。Li 等^[20] 将羟基磷灰石纳米线 (HAP NW, 主要成分为 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) 和纤维素在水溶液中共混, 通过氢键等作用, 在水溶液中进行自组装, 形成多级结构包覆的杂化纤维, 随后通过真空抽滤, 烘干并得到隔膜 (如图 5d 所示)。采用这种方法制备的隔膜综合性能优异, 能够在 700℃ 下保持结构稳定。此外, 引入无机氢氧化物也使得隔膜与电解质具有良好浸润性, 有助于改善电池充放电性能。

3 基于表面修饰的隔膜材料

常规隔膜主要由疏水多孔烯烃聚合物膜组成, 这些隔膜材料孔洞分布不均一, 并且对于电解液润湿性较差, 这不仅影响到电池充放电性能, 更重要的是在长期使用中, 由于电流密度不均一, 局部会产生锂枝晶刺穿隔膜导致电池短路, 发生安全事故。通过隔膜材料表面修饰, 可以增加隔膜对电解质的润湿性, 并且增加隔膜材料的力学性能、热稳定性和孔洞均一性。

在这方面, 早期研究工作已经证实采用含邻苯二酚官能团有机物 (如聚多巴胺、儿茶酚等) 对隔膜进行修饰, 能够有效改善电池性能^[21]。具体而言, 一方面聚多巴胺上的极性基团增加了隔膜与电解质的润湿性, 同时均匀的聚多巴胺涂层能够覆盖一些较大的孔洞, 从而使得隔膜孔洞较为均一, 抑制局部电流过大并产生锂枝晶; 另一方面, 聚多巴胺的加入也使得隔膜的力学性能和热稳定性有小幅提升, 从而进一步提高电池性能。Zhang 等^[22] 采用单宁酸 (TA) 和聚乙烯亚胺 (PEI), 通过简单自组装过程在隔膜表面形成薄且均匀的 TA/PEI 层。一方面 PEI 层能够提升隔膜材料力学性能、热稳定性等; 另一方面, 由于

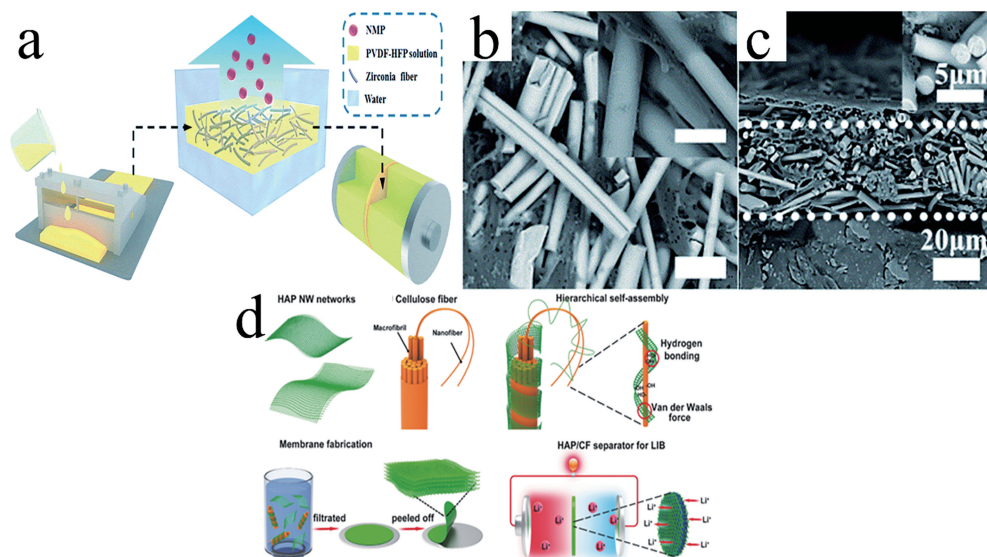


图 5 (a) ZrO_2 纤维/PVDF-HFP 制备示意图^[18]; (b-c) 75% ZrO_2 /PVDF-HFP 横向、纵向 SEM 图像^[18];
(d) 羟基磷灰石纳米线/纤维素制备及应用示意图^[20]

Figure 5 (a) Preparation of ZrO_2 fiber/PVDF-HFP^[18]; (b-c) Horizontal and vertical SEM images of 75% ZrO_2 /PVDF-HFP^[18]; (d) Preparation and application of hydroxyapatite nanowires/cellulose^[20]

氮原子和氧原子的协同作用,使得锂离子与隔膜络合性能增加,与电解液的润湿性增加,从而有效提升了锂离子传输性能。

无机物对电解质具有良好的亲和性,并且热稳定性较好,因此研究者也通过无机氧化物来修饰隔膜材料以提高性能。例如,通常把纳米颗粒通过湿式涂布法^[23]或者喷涂方式^[26]涂布在聚合物隔膜上。此外还有研究者将无机金属氢氧化物涂布在聚合物表面以增加隔膜阻燃性^[27]。未经修饰的无机颗粒通过黏结剂(PEO、PVDF)黏附在隔膜表面,长时间浸泡于电解质溶液中或者随着充放电进行会逐渐脱落,使得隔膜材料性能逐渐衰减。因此,许多研究者通过修饰无机颗粒,增大黏附力。例如,Cho 等^[28]合成了含有胺基的 SiO_2 ,增大了 SiO_2 与 PVDF-HFP 的黏结力(如图 6 所示)。Liao 等^[29]设计了一种由聚苯乙烯-聚(丙烯酸丁酯)共聚物包封的二氧化硅纳米粒子的新型双功能涂层,并将其涂覆在商业聚丙烯隔膜上。外壳聚合物增加了与隔膜之间的黏附力,而核心纳米颗粒则保护隔膜免于明显的热收缩。Pi 等^[30]把商用 PP 隔膜浸入聚乙烯亚胺和多巴胺溶液中,通过迈克尔加成和席夫碱反应,在隔膜表面形成一层聚多巴胺接枝的聚乙烯亚胺层,随后浸入含有硫酸锆的溶液中进行矿化处理,通过聚多巴胺表面的氧原子与锆原子形成配位键(如图 6b 所示)。Zhang 等^[31]通过选取聚乙烯醇(PVA)作为黏结剂与陶瓷前驱体 TEOS 混合,涂覆在商用 PP 隔膜上,随后在 60℃ 下烘干,在此过程中形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 共价键(如图 6c 所示)。Jiang 等^[32]采用电子束辐照方法将乙烯基硅烷偶联剂接枝到 PE 隔膜表面上,并随后浸没于 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,通过水解反应接枝上 $\text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$,最后干燥并得到接枝氧化铝的 PE 隔膜(如图 6d 所示)。以上研究工作通过在无机物表面引入极性原子、有机物包埋无机物、无机物与有机物形成配位键或者共价键等方法,显著增加了无机氧化物颗粒与聚合物隔膜之间黏结力,提高了隔膜的综合性能。

4 多层隔膜材料

安全问题是锂离子电池应用时最重要的问题之一。因此许多隔膜在物理性能的设计上都会具有“自闭孔”的功能,这项功能对于锂离子电池应用的安全性具有至关重要的意义。商用 Celgard 膜具有“自闭

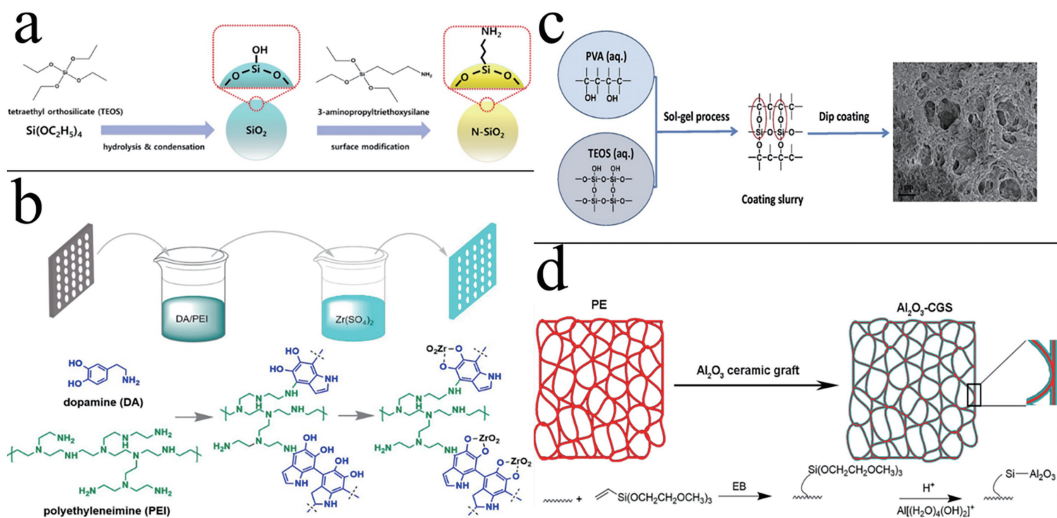


图 6 (a)合成 SiO_2 和氨基官能化 SiO_2 (N-SiO_2) 颗粒^[28]; (b)用于制造 ZrO_2 涂覆的 PP 隔膜的过程以及机理^[30]; (c) 纳米 SiO_2 /PVA 包覆 PP 复合隔膜的制备^[31]; (d) Al_2O_3 -CGS 制备过程以及机理^[32]。

Figure 6 (a) Schematic figure of the synthesis of SiO_2 and amino-functionalized SiO_2 (N-SiO_2) particles^[28]; (b) Process and mechanism diagram for the fabrication of ZrO_2 -coated PP separators^[30]; (c) Preparation of Nano- SiO_2 /PVA coated PP composite separator^[31]; (d) Preparation and Mechanism of Al_2O_3 -CGS^[32]

孔”功能的隔膜结构,其“自闭孔”功能示意图如 7a 所示。该隔膜结构具有类似于“三明治”的结构。两层熔点较高的 PP 层(熔点为 170°C)夹着一层熔点较低的 PE 层(熔点为 140°C),当电池由于短路或者其它原因产生过多的热量时将使得温度逐步上升,当到达 PE 熔点时,PE 融化并堵住微孔,从而起到阻断锂离子传输、抑制电池过热的作用,以保障电池安全性。然而 PP 与 PE 熔点较为接近,当温度在 PE 的熔点附近时,部分 PP 也会收缩,从而使得电池内部的正极和负极接触而造成短路。因此,研究人员通过各种方法来解决该问题。

Li 等^[34]通过多层共挤出和热诱导相分离制备出锂离子电池隔膜(如图 7b 所示)。由于层数的增加减缓了传热效率,使得一层或者多层 PP 保持结构稳定。通过选择合适材料,使得中间层和外层熔点差较大,提高了隔膜材料的安全性能。Li 等^[35]通过把商用 PE 隔膜浸涂在聚苯并咪唑(PBI)溶液中以获得 PBI/PE/PEI 隔膜(见图 7d)。Pan 等^[36]首先把商用 PE 隔膜用 N_2/O_2 等离子体改性,随后与纤维素进行层压以获得 CNFs/PE/CNFs 隔膜(见图 7c)。类似层压隔膜材料还有 PET/PVDF 隔膜材料。Zhu 等^[37]首先通过静电纺丝分别制备了 PVDF 纳米纤维隔膜和 PET 微米纤维隔膜,然后通过层压合成了 PET/PVDF 隔膜(见图 7e)。在这些隔膜材料中,高熔点或者具有高玻璃化转变温度的 PBI、CNFs、PET 等材料不仅可作为骨架材料,而且其表面的极性基团或者极性原子增加了电解质的润湿性,而内部低熔点材料则用来实现“自闭孔”功能。

部分研究中采用耐高温材料作为芯层,而低熔点聚合物位于表层,从而实现了“自闭孔”功能。Jiang 等^[38]通过同轴静电纺丝工艺成功制备了聚丁二酸丁二醇酯包覆聚乳酸(PLA@PBS)结构的纳米纤维,并且采用该纤维制成了隔膜材料。当温度升高到 PBS 熔点时,PBS 融化,阻塞锂离子通道,实现“自闭孔”功能(见图 8a)。Liu 等^[39]首先采用少量聚偏氟乙烯(PVDF)作为黏合剂将一层二氧化硅纳米粒子涂覆到厚度 $12\mu\text{m}$ 商用 PE 隔膜上。随后通过堆叠两个涂覆二氧化硅的隔膜来制备三层隔膜,其中两个隔膜上的二氧化硅层彼此接触(见图 8b)。这种三明治结构隔膜不仅可以起到“自闭孔”功能(当温度达到 PE 熔点,PE 融化并渗入中间二氧化硅层,从而阻断锂离子通道),而且当表层 PE 膜被刺穿时,中间层二氧化硅部分滑动并阻止孔洞进一步扩大以产生局部电流,抑制锂枝晶的产生;即使有锂枝晶产生后,中间层

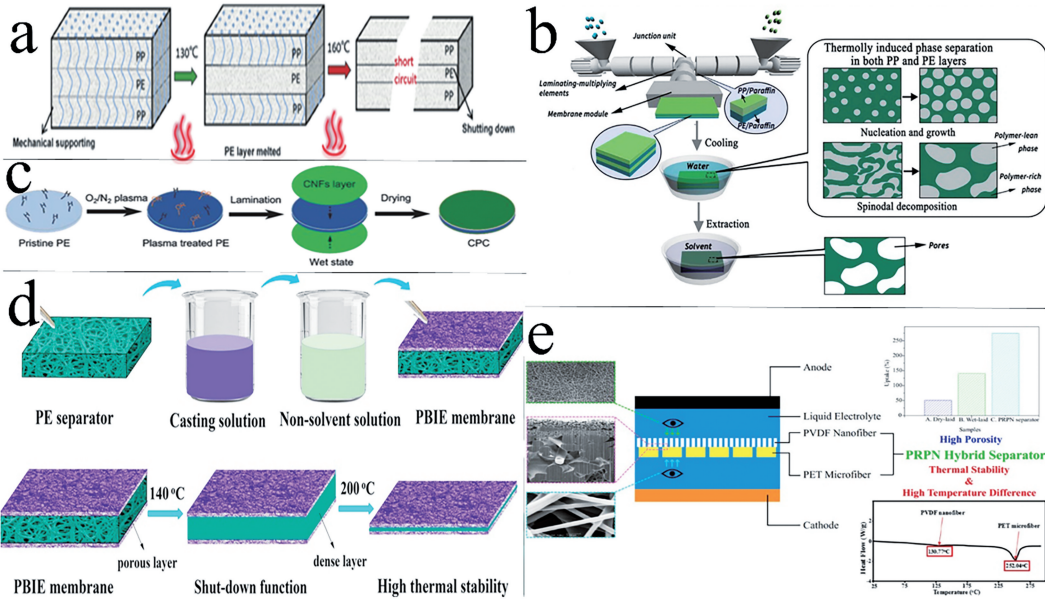


图 7 (a) PP/PE/PP“自闭孔”功能示意图^[33]；(b) 通过多层共挤出和热诱导相分离制造 PP/PE 的方法示意图^[34]；
(c) CPC 隔膜制造的示意图^[36]；(d) PBI/PE/PEI 隔膜制造方法及关闭示意图^[35]；(e) PET/PVDF 隔膜结构示意图^[37]
Figure 7 (a) shutting-down process of PP/PE/PP membrane^[33]；(b) Schematic illustration showing the preparation
process of MC-TIPS PP/PE via the combination of multilayer co-extrusion and thermal induced phase separation^[34]；
(c) Schematic illustration of the manufacturing of the CPC separator^[36]；(d) PBI/PE/PEI Membrane manufacturing
method and shutdown schematic^[35]；(e) PET/PVDF diaphragm structure diagram^[37]

二氧化硅也能与其反应,减缓电池短路速度,增加电池安全性(见图 8c)。

5 特殊隔膜材料

为了应对设计新型电池所面临的挑战,必须兼顾电池隔膜设计与电解质设计^[33]。例如,在柔性性与可拉伸电子器件的设计中,为了防止变形和断裂,用凝胶电解质(gel polymer electrolyte, GPE)代替液体电解质与隔膜。在 Yang 等^[40]设计的具有自修复功能的水系锂离子电池中,物理交联 CMC 凝胶和 Li_2SO_4 水溶液组成了 $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{CMC}$ GPE,与具有愈合性能的自修复电极协同作用,实现了水系锂离子电池力学性能和电化学性能的高度自愈(见图 9a)。 $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{CMC}$ 水凝胶在室温下离子电导率为 $0.12\text{S}/\text{cm}$,与电极接触良好。与可燃和有毒有机电解质不同, $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{CMC}$ GPE 在空气中无毒且稳定。经过测试,这种水系锂离子电池电化学储存能力在几次切割和自我修复循环中仍可以得到很好的保持。并且该电池具有良好柔韧性,在弯曲状态下依旧具有良好的循环稳定性(见图 9b)。

此外,固态电解质在电池中除了提供离子传输通道,还能分隔正负极,故被认为是兼容了电解质与隔膜功能的电池材料。在固态电解质中,离子通过固体中的缺陷或与固定阴离子物质的配位作用进行迁移。这种跳跃机制避免了电解质中阴离子传输产生的能量损失。这种迁移受温度限制,离子电导率随温度改变而变化。如常见结晶 PEO 固态聚合物电解质在室温下离子电导率只有 $10^{-6}\text{S}/\text{cm}$,严重限制了实际应用。其它固态聚合物电解质离子电导率也都不高。Li 等^[41]设计了一种双功能刚性-柔性无纺布基聚合物电解质,通过 UV 固化将含有 LiPF_6 的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)聚合物附着到无纺布聚芳基醚酮(PAENW)的丙烯基团上,形成刚性-柔性 3D 互穿聚合物网络(PAENW-SPE)(见图 9d,e)。该杂化电解质具有良好耐火性和热稳定性,遇到明火也不容易燃烧或收缩,这与大多数基于液体电解质的电池形成鲜明对比。并且在 80°C 下 1h 也不会发生明显体积膨胀或收缩。室温下离子电导率

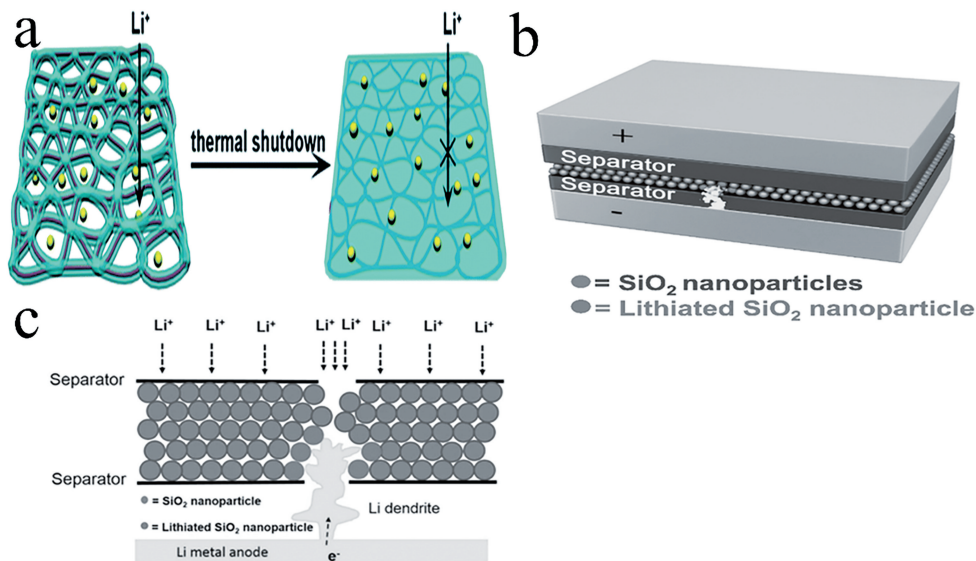


图 8 (a) 用于锂离子电池的同轴纤维隔膜关断概念的示意图^[38]; (b) 二氧化硅纳米粒子层位于两层商业聚合物隔膜内; (c) PP/SiO₂/PP 隔膜分离器延长电池寿命的机制^[39]

Figure 8 (a) Schematic representation of the coaxial fiber separator shutdown concept for Li-ion batteries^[38]; (b) Silica nanoparticle layer in two commercial polymer separators; (c) Schematic showing the mechanism for the extended battery life using PP/SiO₂/PP separator^[39]

为 10^{-3} S/cm, 比典型聚合物电解质高几个数量级(见图 9c)。该聚合物电解质结合了固态电解质和凝胶电解质的优点, 避免了它们各自的局限性, 在确保热稳定性和机械稳定性的同时, 也表现出高离子电导率和室温下宽电化学窗口(>4.5 V)。

6 总结与展望

本文对从分子设计、制备工艺、本体有机无机复合、表面修饰、整体结构设计以及隔膜功能化等方面对近年来锂离子电池隔膜领域的研究工作进行了较为系统的阐述。研究工作表明, 隔膜热稳定性、机械稳定性、电解液浸润性、电化学稳定性、孔径分布等性能对于锂离子电池隔膜应用有着至关重要的影响。通过采用高性能聚合物(PEEK、PI、以及含氟聚合物等)能够有效提升隔膜热稳定性、机械稳定性、电化学稳定性以及离子电导率。通过将 PAN、CEC、CNF 等聚合物与 PVDF 基隔膜共混, 能够进一步提升 PVDF 隔膜力学性能、尺寸稳定性、改善隔膜和电解液亲和性。此外, 通过有机无机复合手段将无机氧化物引入聚合物隔膜骨架中, 能够大幅提升隔膜综合性能。除了分子设计、制备工艺以及本体复合方法, 采用功能有机或者无机涂层对隔膜进行表面修饰能够改善电解液在隔膜表面的浸润性。但是由于无机涂层和聚合物隔膜表面结合力相对较弱, 往往需要通过无机涂层颗粒表面进行修饰, 进一步增强无机颗粒和隔膜之间粘结力。此外, 针对目前常用聚烯烃隔膜热稳定性差的缺点, 构筑多层隔膜, 在聚烯烃隔膜中引入自闭孔结构或者热稳定性性能优秀的聚合物被认为是一种相对有效的策略, 来进一步提升聚烯烃隔膜热稳定性。最后, 针对目前新近出现的柔性锂离子电池以及固态锂离子电池等方向, 凝胶电解质逐渐被用来作为隔膜, 同时起到分隔正负极和提供锂离子传输通道的作用。

针对目前锂离子电池技术及应用发展趋势, 隔膜在锂离子电池中的作用会更加重要。首先, 随着锂离子电池能量密度逐步提升, 安全性变得越来越重要。通过研究开发新一代高性能锂离子电池隔膜提升电池安全性, 是一种从技术以及经济层面都具有一定竞争力的策略。其次, 由于快充技术逐步成为限制锂离子电池进一步广泛应用的瓶颈问题, 适应高倍率应用的隔膜技术研究今后将会得到更多的关注。最

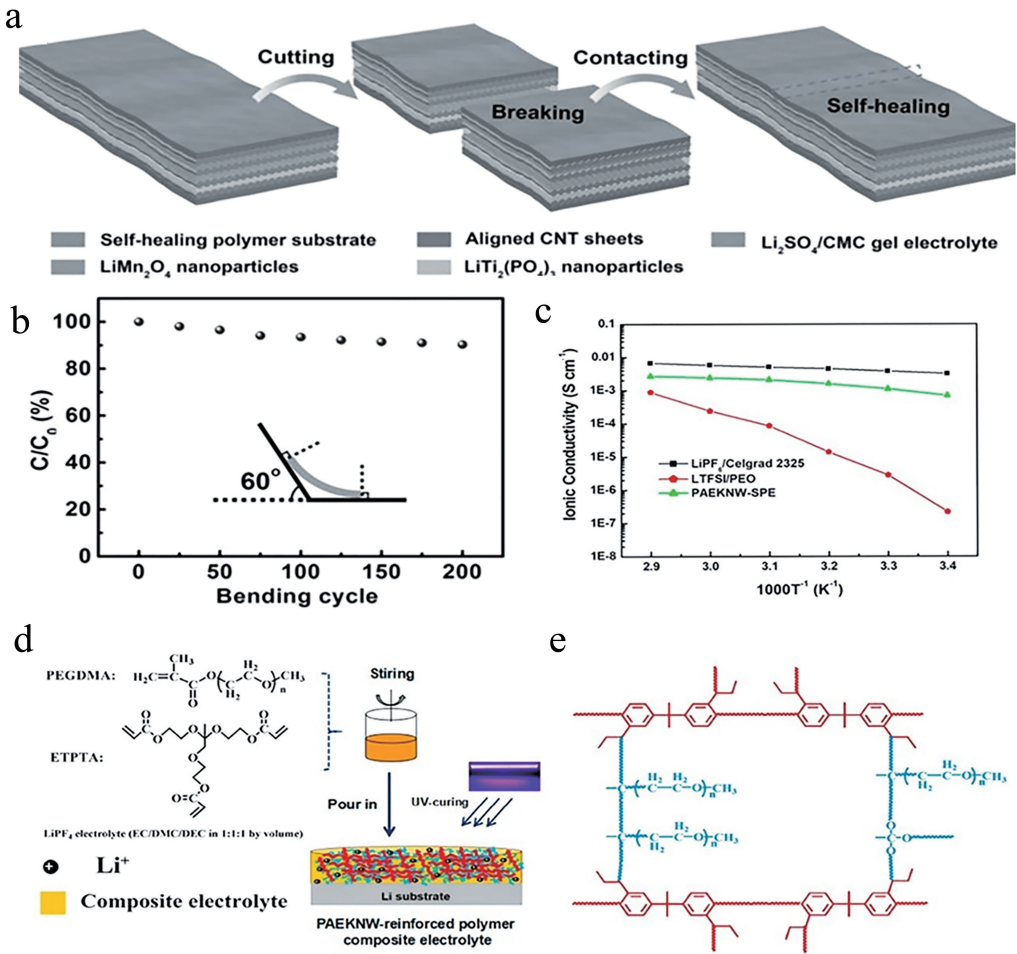


图 9 (a)LIB 自修复过程示意图;(b) 在弯曲角度为 60°的情况下,随着弯曲循环的增加,自修复 LIB 的容量保持率。 C_0 和 C 分别对应于弯曲之前和之后的比容量^[40];(c) 液体电解质,PAEKNW-SPE 和 PEO 固态聚合物电解质在 20~70℃温度下的离子电导率;(d)杂交电解质的制备过程示意图;(e) 3D 互穿聚合物网络的分子结构^[41]

Figure 9 (a) Schematic figure of the self-healing process of the LIB. ; (b) The capacity retention of the self-healing aqueous LIB with increasing bending cycles at a bending angle of 60°. C_0 and C correspond to the specific capacity before and after bending, respectively^[40] ; (c) Ionic conductivities of liquid electrolyte, PAEKNW-SPE and PEO solid state polymer electrolyte at temperatures from 20~70℃ ; (d) Preparation procedure of the nonflammable electrolyte system; (e) Molecular structure of the 3D interpenetrating polymer network. ^[41]

后,随着固态电池技术快速发展,针对固态电池应用的隔膜技术也将会得到广泛关注。

参考文献：

[1] Armand M, Tarascon J M. Nature, 2008, 451(7179): 652~657.
[2] Goodenough J B, Kim Y. Chem Mater, 2015, 22(3): 587~603.
[3] Lee H, Yanilmaz M, Toprakci O, et al. Energy Environ Sci, 2014, 7(12): 3857~3886.
[4] Li D, Shi D, Feng K, et al. J Membr Sci, 2017, 530: 125~131.
[5] Li Z, Cao T, Zhang Y, et al. J Membr Sci, 2017, 540: 422~429.
[6] Tarascon J M, Gozdz A S, Schmutz C, et al. Solid State Ionics, 1996, 86/88(96): 49~54.
[7] Hofmann A, Thißen E, Migeot M, et al. Polymers, 2017, 9(10): 489.
[8] Ye L, Shi X, Zhang Z, et al. Adv Mater Interfaces, 2017, 4(11): 1601236.
[9] Dan L, Shi D, Xia Y, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(10): 8742~8750.

- [10] Kong L, Yan Y, Qiu Z, et al. J Membrane Sci, 2017, 549: 321~331.
- [11] Zhu Y, Yin M, Liu H, et al. Compos Part B Eng, 2016, 112: 31~37.
- [12] Li L, Yu M, Jia C, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(24): 20885~20894.
- [13] Boriboon D, Vongsetskul T, Limthongkul P, et al. Carbohydr Polym, 2018, 189: 145~151.
- [14] Wang Y, Wang S, Fang J, et al. J Membr Sci, 2017, 537: 248~254.
- [15] Liu X, Song K, Lu C, et al. J Membr Sci, 2018, 555: 1~6.
- [16] Smith S A, Williams B P, Yong L J. J Membr Sci, 2017, 526: 315~322.
- [17] Ahmad A L, Farooqui U R, Hamid N A. Polymer, 2018, 142: 330~336.
- [18] Wang M, Chen X, Wang H, et al. J Mater Chem A, 2017, 5(1): 311~318.
- [19] Cui J, Liu J, He C, et al. J Membrane Sci, 2017, 541: 661~667.
- [20] Li H, Wu D, Wu J, et al. Adv Mater, 2017, 29(44): 1703548.
- [21] Jeong Y K, Park S H, Choi J W. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 10(9): 7562~7573.
- [22] Zhang Y, Yuan J J, Song Y Z, et al. Electrochim Acta, 2018, 275: 25~31.
- [23] Wu D, Deng L, Sun Y, et al. RSC Adv, 2017, 7(39): 24410~24416.
- [24] Mao X, Shi L, Zhang H, et al. J Power Sources, 2017, 342: 816~824.
- [25] Luo D, Chen M, Xu J, et al. Compos Sci Technol, 2018, 157: 119~125.
- [26] Wang Z, Xiang H, Wang L, et al. J Membr Sci, 2018, 553: 10~16.
- [27] Yang C, Tong H, Luo C, et al. J Power Sources, 2017, 348: 80~86.
- [28] Cho J, Jung Y C, Yun S L, et al. J Membr Sci, 2017, 535: 151~157.
- [29] Liao H, Zhang H, Qin G, et al. Macromol Mater Eng, 2017, 302(11): 1700241.
- [30] Pi J K, Wu G P, Yang H C, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(26): 21971~21978.
- [31] Zhang Z, Yuan W, Li L. Particuology, 2018, 37: 91~98.
- [32] Zhang X, Zhu X, Ai X, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(31): 25970~25975.
- [33] Zhang W, Tu Z, Qian J, et al. Small, 2018, 14(11): 1703001.
- [34] Li Y, Pu H. J Power Sources, 2018, 384: 408~416.
- [35] Li D, Shi D, Yuan Z, et al. J Membr Sci, 2017, 542: 1~7.
- [36] Pan R, Xu X, Sun R, et al. Small, 2018, 14(21): 1704371.
- [37] Zhu C, Nagaishi T, Shi J, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(31): 26400~26406.
- [38] Jiang X, Xiao L, Ai X, et al. J Mater Chem A, 2017, 5(44): 23238~23242.
- [39] Liu K, Zhuo D, Lee H W, et al. Adv Mater, 2017, 29(4): 1603987.
- [40] Zhao Y, Zhang Y, Sun H, et al. Angew Chem Int Ed, 2016, 128(46): 14384~14388.
- [41] Li G, Chen X, Miao L, et al. J Power Sources, 2018, 394: 26~34.

Progress in the Research of Advanced Membrane Materials in Lithium-Ion Batteries

XU Zhui-jun^{1,2}, PAN Jie-miao^{1,2}, CHEN Liang^{1*}, CHENG Ya-jun^{1*}

(1. *Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: As lithium-ion batteries are increasingly used as power sources in electric vehicles, the demand for high-performance lithium-ion batteries is growing. High-performance separators, which serve as an important component in lithium-ion batteries, are also attracting more and more attention. Over the past few years, for improving the energy density, safety, and long-term use of lithium-ion batteries, researchers have developed different methods to design and synthesize advanced membrane materials with high porosity, high electrolytes-affinity, high rate capacity, thermal stability, electrochemical stability and other functional properties. In this review, the latest developments of advanced separators in lithium-ion batteries have been summarized, and an outlook for the future development is presented.

Key words: Lithium-ion batteries; Polymers; Separators; High-performance