

知识介绍

聚烯烃锂离子电池隔膜的研究进展

洪柳婷¹,王 莉²,叶海木¹,义建军^{2*}

(1. 中国石油大学(北京)理学院,北京 102249; 2. 中国石油石油化工研究院 聚烯烃研究室,北京 102206)

摘要:随着信息技术时代的发展,锂离子电池被广泛应用,电池隔膜作为锂离子电池的重要组成部分越来越引起大家的重视。聚烯烃锂离子电池隔膜由于其优异的机械性能和化学稳定性,以及相对廉价的特点,在锂离子电池发展初期就被研发应用,已成为锂离子电池隔膜的主流。本文综述了聚烯烃锂离子电池隔膜的制备方法,主要介绍了干法和湿法,及相关的产品。重点阐述了聚烯烃锂离子电池隔膜的性能需求和改性方法,主要包括隔膜的孔隙率、隔膜对电解液的亲和性以及热稳定性等方面。

关键词:锂离子电池; 聚烯烃; 隔膜

引言

近年来,随着高科技信息时代的发展,人们对能源需求与日俱增,传统不可再生的石化燃料将逐渐消耗殆尽,能源短缺问题日益突出。电化学储能材料与技术是解决清洁能源利用、转换和储存的关键,所以在军用或者民生等领域中,一种高环境适应性、高能量密度、轻量化和小型化的储能电池已成为新能源领域不可缺少的一部分^[1,2]。

锂离子电池是 20 世纪 90 年代开发成功的新型绿色二次电池,凭借高能量密度、长循环寿命、无记忆效、快速充放电和环境友好等优点,已被广泛地运用于日常生活中随处可见的 3C 领域产品,即计算机、通信和消费类电子产品^[3,4],如手机、笔记本电脑等。电动自行车的使用和电动汽车的发展更进一步带动了锂离子电池的应用。在航空航天、小型医疗设备、军用通信设备等领域,锂离子电池也得到了广泛应用,正在逐步代替传统电池。目前,商品化的锂离子电池质量能量密度已经达到 $265\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,目标是到 2020 年争取达到 $300\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。此外,发展可适用于大型动力设备的高功率锂离子电池也是一大工作重点。2014 年,国内隔膜产量为 5.75 亿 m^2 ,占全球产量的 48% 左右,中国已是国际市场中重要的隔膜出口国和进口国。2017 年,国内对锂电池隔膜的需求量预计将达到 10 亿 m^2 左右^[5,6]。

锂离子电池主要由正极材料、负极材料、电解质和隔膜四部分组成。图 1 所示为锂离子电池的组成和工作原理示意图。确保安全性是锂离子电池产品生产及应用的第一要务。在电池体系中,隔膜是一种电子绝缘的高分子功能材料,它的作用是阻止电池内的电子穿过,防止电池正负极因直接连通引发短路;同时,它也为锂离子(Li^+)自由通过提供通道,并在失控条件下通过闭孔来阻隔锂离子传递,有效防止事故。作为电池不可缺少的组成部分,隔膜对电池的安全性和成本有直接影响,它的性能决定了电池的界面结构、保液能力和内阻等,进而影响电池的容量、充放电倍率、循环使用寿命以及安全性能等方面。

本文将介绍电池隔膜常用的制备方法,并列举了多种现有的商品化产品。隔膜的性能对电池性能起到决定性作用,文章将以聚烯烃隔膜为例,重点介绍聚烯烃隔膜的性能需求及其改性技术。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.06.008

收稿:2016-12-19;修回:2017-02-20;

作者简介:洪柳婷(1992—),女,硕士研究生,材料工程专业;

* 通讯联系人,E-mail:yijianjun@petrochina.com.cn.

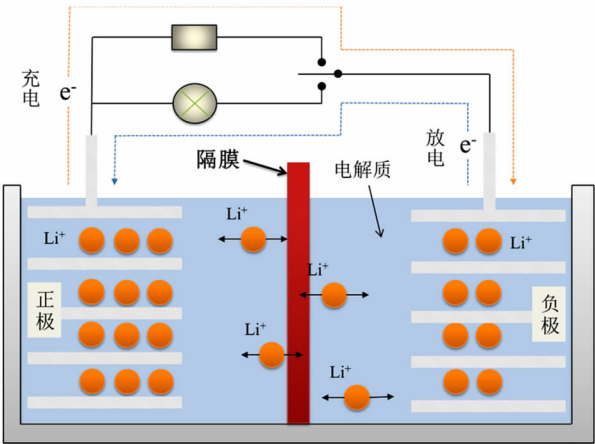


图 1 锂离子电池的组成和工作原理示意图
Figure 1 Composition and working principle of lithium-ion batteries

1 锂离子电池隔膜的制备及其产品

锂离子电池隔膜的种类有很多,按照材料的组成分类,主要有聚烯烃微孔膜、聚合物/无机复合膜、无纺布隔膜、凝胶聚合物电解质膜等^[3]。聚合物/无机复合膜一般是将无机颗粒涂敷在多孔基底表面,具有优良的热稳定性,内阻小,但成本高。无纺布隔膜有较高孔隙率,价格低廉,材质轻,具有良好的力学性能,但因其孔径、厚度等参数局限,目前尚未在锂离子电池中广泛使用。凝胶聚合物电解质膜是通过聚合物和碱盐制备成的固体电解质,它的力学性能、导电率较差,目前在锂离子电池中的使用程度也相对有限。聚烯烃微孔膜凭借优异的机械性能和化学稳定性以及相对廉价的优势,在锂离子电池发展初期就得到广泛应用,已成为锂离子电池隔膜的主流。

聚烯烃隔膜的制备工艺常用的有湿法和干法两大类。湿法又称热致相分离法(TIPS);干法即拉伸致孔法,也称熔融拉伸法(MSCS)^[7]。干法包括干法单向拉伸和干法双向拉伸(又称 β 晶体法)。图 2(a)是 Park 等^[8]通过湿法制备的聚乙烯(PE)隔膜微观结构,图 2(b)是 Arora 等^[9]采用干法制备的聚丙烯(PP)隔膜微观结构。可以看出,由干法和湿法所制得的电池隔膜具有不同的表面形态、孔径和分布。湿法工艺得到的是复杂的三维纤维状结构的孔,孔的曲折度相对较高;而干法单向工艺得到的是空隙狭长、扁圆形、孔径曲折度较低的孔。

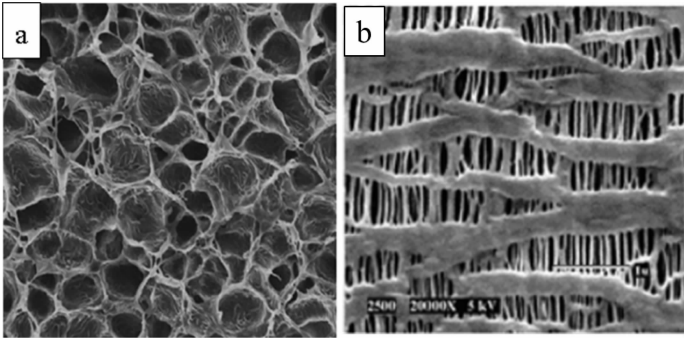
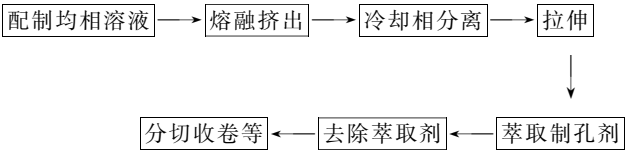


图 2 锂离子电池微观结构图
(a)湿法制备的 PE 隔膜^[8]; (b)干法制备的 PP 隔膜^[9]
Figure 2 The microopic structure of lithium-ion battery separator
(a)PE separator made in the wet methods^[8]; (b)PP separator made in the dry methods^[9]

1.1 湿法

聚烯烃隔膜的湿法制备是先利用 PE、PP 等聚烯烃树脂与某些高沸点的小分子化合物制孔剂，如石蜡、邻苯二甲酸二辛脂(DOP)等，在较高温下(一般高于聚合物的熔化温度 T_m)形成均相溶液；随后，降低温度，使体系内的聚合物大分子和制孔剂小分子发生固-液或液-液相分离；接着对其进行拉伸处理；再用易挥发溶剂萃取小分子制孔剂；最后进行热定型等操作，制成微孔膜材料。采用这个方法制备的原料一般是 PE。

湿法工艺一般按以下流程进行^[7]：



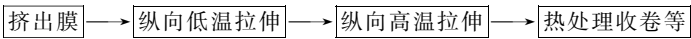
在湿法中小分子制孔剂的选择是制备微孔膜成败与否的关键，因为小分子的性质以及小分子与聚合物之间的相互作用都会影响相分离过程，进而影响微孔膜的结构和性质。制备过程中的冷却和拉伸步骤则是控制微孔膜最终形态和结构的关键，因为冷却过程所设定的冷却速度或者淬冷温度以及拉伸的拉伸倍率都会影响孔径大小。

湿法制备的优点是所得膜的双向力学强度高，孔径分布较窄，孔隙率高，并且可较好地控制孔径及孔隙率，得到各种微孔形态；膜结构的重复性好，容易连续生产。缺点是制备过程工艺复杂，生产效率有限，需要使用大量溶剂，可能产生污染，需要回收溶剂，增加了制备成本。

1.2 干法

干法是通过将聚合物熔融挤出、拉伸和热定型等步骤制备微孔膜的方法。其制备过程如下：将聚合物在应力场下熔融挤出，得到垂直于挤出方向上平行排列的片晶；然后在较低温度下快速冷拉伸；再在较高温下以较小的速率进行热拉伸，使片晶结构分离而得到微孔结构；最后热定型将结构固定。干法制备主要可以分为干法单向拉伸和干法双向拉伸。

干法单向拉伸是利用硬弹性纤维的制造原理，一般按以下流程进行^[10]：

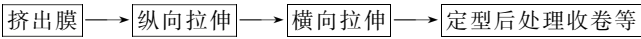


在挤出阶段，对熔体进行高倍拉伸和快速冷却来获得取向度高且结晶度低的聚烯烃薄膜；再经过纵向的低温和高温拉伸等获得最终的隔膜。例如，美国 Celgard 公司、日本宇部公司均采用此工艺生产单层 PE、PP 以及 3 层 PP/PE/PP 复合膜^[11]。

干法单向拉伸工艺简单，可以生产出孔径均一、单取向的微孔膜。膜孔主要是裂纹式的空隙，具有各向异性，纵向力学强度高，但是它横向力学强度低，双向拉伸制备较好地改善了这一不足。

干法双向拉伸的原理主要是，利用排列疏松的不完整的聚丙烯 β 球晶在热和应力作用下会转变成为了更加致密和稳定的 α 晶，并在内部产生孔洞。

干法双向拉伸一般按以下流程进行^[12]：



熔融挤出膜可以得到 β 晶含量高、形态均一的聚丙烯；之后在加热的情况下纵向拉伸，利用 β 晶受拉伸应力易成孔的特性来制孔；再在较高的温度下对样品进行横向拉伸来扩孔，提高空隙尺寸分布的均匀性。在高温下对隔膜进行热处理，可以降低其热收缩率，提高尺寸的稳定特性^[12]。

干法双向拉伸的特点是生产过程连续，工序简单，不需要溶剂。它的生产成本比湿法制造更低。但是，目前该工艺制备的产品仍然存在问题，如产品孔径分布过宽、厚度均匀性较差，产品质量稳定性低。

1.3 其它制备方法

不同的制备工艺具有不同的优劣势。湿法制备工艺可以较好地控制孔径和孔隙率，但是需要使用溶

剂,可能产生污染,成本高;干法制备工艺简单无污染,但是孔径及孔隙率较难控制。近几年,隔膜的制备工艺呈现多样化趋势,除了传统聚烯烃的干法和湿法工艺以外,还有静电纺丝、熔喷纺丝、湿法抄纸和相转化工艺等,如表 1 所示,为不同成型工艺相关参数的对比^[13],各种工艺所倾向生产的隔膜产品不同,成本、技术成熟度和规模产量等都存在差异。

表 1 不同隔膜成型工艺对比^[13]
Table 1 Comparison of the molding process about different separators.^[13]

成型工艺	主要产品	成本	技术成熟	规模产量	工艺产品优缺点
干法	PP2400,PP250,PP/PE/PP	中等	成熟	较大	工艺控制较复杂,产品热性能较低。
湿法	单层 PE	中等	成熟	较大	产品热性能较低。
静电纺丝	聚丙烯腈,苯乙烯-丙烯腈共聚物,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚酰亚胺(PI)	较高	中等	产量较低	需要大量有机溶剂,机械强度不高。
熔喷	尼龙,PET,PP	中等	比较成熟	中等	耗能较大,孔径大。
抄纸	纤维素,芳纶	较低	比较成熟	较大	技术较简单。
相转化	聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP),聚偏氟乙烯(PVDF)	较高	中等	较小	需要大量有机溶剂,强度不高。

1.4 聚烯烃隔膜的主要产品现状

隔膜在锂离子电池中属于技术壁垒的高赋值材料,成本约占锂电池的 15%~30%,具有重要的地位和广阔的市场^[12]。现在商品化的锂离子电池隔膜主要是以 PE、PP 为主的聚烯烃隔膜。国外对 PE 的研究起始于 20 世纪 60 年代初^[14],现在干法和湿法工艺都可以制造获得 PE,生产的 PE 孔径一般为 0.03μm~0.01μm,孔隙率是 30%~50%。如 Celgard 2730 PE 隔膜,它的厚为 20μm,透气率 Gurley 值为 22s,离子电阻率达 2.23Ω·cm²,孔隙率约为 43%,闭孔温度是 135℃。而对 PP 的研究始于 20 世纪 70 年代初,如现已应用的牌号 Celgard 2400 PP 微孔隔膜,膜厚 25μm,Gurley 值 24s,离子电阻率 2.55Ω·cm²,孔隙率约为 40%,闭孔温度为 165℃。

锂离子电池聚合物隔膜的生产技术和相应的规模化产业现在主要掌握在日本、美国等少数几个国家手中,供货商以日本 Asahi Kasei、美国 Celgard 以及已并入 Exxon 集团的 Exxon-Tonen 三者为主要厂商,再加上日本 Ube Industries,为前四大厂商,市场总占率已达 86%,主要是面向三洋、索尼、松下、三星 SDI、比亚迪等大型电池厂商。我国在隔膜方面的研究和开发起步较晚,目前国内隔膜市场的高端产品主要依靠进口;国产隔膜由于性能和产量的稳定性较差,大部分在中、低端市场使用^[2,15]。国内市场销售的锂电池隔膜主要来自于表 2 所列的厂家。其中河南的新乡格瑞恩新能源材料有限公司的生产线不仅可以生产出膜厚为 25μm、30μm 和 40μm 的传统隔膜,而且还能够生产出满足用户需求的 12μm、16μm 和 20μm 的超薄隔膜。从长期角度看,随着国内技术的进步和质量的提升,隔膜的国产化呈现巨大的潜力,产能正在逐步扩大,国产隔膜逐渐进入动力电池等高端市场。

2 聚烯烃隔膜的性能需求及其改性技术

不同的聚烯烃隔膜性能存在差别,如 PP 抗张强度和延展性优于 PE,但低温时的抗冲击强度不如 PE;研究者们结合二者的性能,开发出了双层膜或三层膜,如 Celgard 公司生产的 PP/PE/PP 三层复合隔膜,它们比单层 PP 或单层 PE 具有更好的热稳定性和安全性^[14,16]。电池的隔膜性能决定了电池的界面结构和内阻,进而影响了电池的电容、循环性能、充放电电流密度等特性,因此改善隔膜性能对提高电池的综合性能具有重要的作用。

表 2 锂离子电池隔膜的主要生产商及产品^[2]

Table 2 Major producers and their products in lithium-ion battery separator^[2]

制造商	结构	组成	加工方法
Asahi Kasai	单层	PE	湿法
	单层	PP,PE	干法
Celgard LLC	多层	PP/PE/PP	干法
	PVDF 覆盖	PVDF,PP,PE,PP/PE/PP	干法
Entek Membranes	单层	PE	湿法
Mitsui Chemical	单层	PE	湿法
Nitto Denko	单层	PE	湿法
DSM	单层	PE	湿法
Tonen	单层	PE	湿法
Ube Industries	多层	PP/PE/PP	干法
广东深圳星源	单层	PP	湿法、干法
佛山金辉公司	单层	PP/PE	湿法
河南新乡格瑞恩	单层	PP	干法
南通天丰	单层	PP	干法

表 3 是美国先进电池联盟(USABC)对锂离子电池隔膜的几项性能需求^[17,18]。结合文献调研结果可以看出,聚烯烃隔膜要满足使用条件,需具备多个基本要求有:足够的电子绝缘性、适当的膜厚,以及化学稳定性和电化学稳定性;有一定的力学性能和机械性能,有适当的孔径大小、分布、孔隙率和透过性;对电解液有良好的润湿性和润湿速度,还要具有高的热稳定性、尺寸稳定性和良好的自动关断保护性能等。

表 3 USABC 对锂离子电池隔膜部分性能需求^[17,18]

Table 3 USABC partial performance requirements for lithium-ion batteries separator^[17,18]

参数	目标值
膜厚(μm)	<25
孔径(μm)	<1
孔隙率(%)	~ 40
关断温度($^{\circ}\text{C}$)	~ 130
破膜温度($^{\circ}\text{C}$)	>150
浸润性	完全浸润
化学稳定性	长时间稳定
翘曲(mm/m)	<0.2

隔膜必须是有隔离性和电子绝缘性的,因为它的本质作用之一是为了机械隔离正负极和阻止活性物质的迁移。在确保具有一定的强度、弹性和耐摩擦性能等机械性能的前提下,隔膜的厚度越小,电池能量密度越高,阻抗越低^[19]。现在的高能电池大都采用膜厚 20 μm 以下的单层 PP 或 16 μm 以下的 PE 隔膜,很多智能机电池使用的电池隔膜是 12 μm ,例如苹果手机 6S 的下一代需要使用的隔膜是 9 μm 厚度^[4]。由于电池大电流放电和高容量,电动汽车和混合的电动汽车所用的隔膜厚度在 40 μm 左右,主要用双层或多层的隔膜。适当的膜厚为了保证在使用过程中不轻易发生因隔膜破裂而导致短路。隔膜的机械强度可以用抗张强度和抗刺穿强度来度量。

目前,锂离子电池电解液主要是有机溶剂和非水电解液,所以隔膜要具有化学稳定性,可以通过测定

耐电解液腐蚀能力和胀缩率来评价^[19]。锂离子电池在使用过程中最高电压可达 5V,因此要求隔膜/电解液体系至少在 0V~5V 范围内不会发生分解,可采用循环伏安法来测定。

隔膜孔径的大小必须能够满足对锂离子有好的透过性,保证低电阻和高锂离子传导率。为了使电池中电极/电解液界面性质和电流密度均匀一致,微孔在整个隔膜材料中的分布应当均匀。若是孔径太大,容易导致正负极直接连通或因锂枝晶刺穿而造成短路;若是孔径太小,则会增大电阻;若微孔分布不均,工作时易导致局部电流过大,影响电池的性能。Enugopal 等^[20]利用毛细管流动孔径仪测量,结果表明,商品化隔膜中湿法制备的孔径一般在 $0.03\mu\text{m}\sim 0.05\mu\text{m}$ 左右,而干法制备的孔径一般为 $0.09\mu\text{m}\sim 0.12\mu\text{m}$ 。他们认为,大多商品膜的最大孔径与平均孔径分布差别低于 $0.01\mu\text{m}$ 。对商品聚烯烃隔膜而言,干法制备的孔结构通常与聚合物的组成、拉伸条件和工艺顺序有关;湿法工艺是有效控制隔膜孔径和孔隙率的手段^[10]。

尽管聚烯烃隔膜凭借较高的机械强度、良好的化学稳定性、防水、生物相容性好和无毒性等优点被广泛运用,但是目前它在孔隙率、对电解液的亲和性、热稳定性和成本等方面仍旧需要进一步改善和发展。

2.1 聚烯烃隔膜的孔隙率及其改性

隔膜的孔隙率可以定义为孔的体积与隔膜所占体积的比值,即单位膜的体积中孔体积所占的百分率。它与原料树脂及制品的密度有关,常用吸液法来测量。孔隙率对膜的透过性和电解液的容纳量很重要。大多数商用锂离子电池隔膜的孔隙率在 40%~50%之间。一般情况下,孔隙率越高,电池的阻抗越小,但是过高的孔隙率也会使得材料机械强度变差。隔膜的孔隙率、孔径、孔形状及曲折度等内部结构共同决定了它的透过性。透过性主要反映的是隔膜对锂离子的透过能力,常用透气率来间接度量。透气率可以用一定时间和压力条件下通过的气体量来表示,多采用压降仪来测定。一般而言,若孔隙率越低,一定时间内压降下降越慢,透气率越低,透过性越差。透气率也可以用 Gurley 值来表示,它是指在一定压力下,特定量的空气通过一定面积的隔膜所需要的时间,是隔膜透气性好坏的度量。对于同一个隔膜样本来讲,Gurley 值的大小与隔膜电阻的高低成正比,与孔隙率的大小成反比,Gurley 值越小透过性越好。

为提高聚烯烃隔膜的孔隙率,研究者们做了大量的探索。研究表明,对隔膜采取拉伸、掺杂高聚合度聚合物和涂覆等处理都可以提高隔膜的机械强度与孔隙率,同时也间接提高膜的导电率^[10,20]。例如,Tabatabaei 等^[22]发现,将高分子量 PP 加入聚丙烯膜中,可以使膜的孔密度增大,孔径分布更均匀,透气率也相应增大。他们在线性 PP 中加入少量长支链结构的 PP,制得的微孔膜孔隙率增加到 53%,透气率增大两倍。Jeong 等^[23]用 PVDF-HFP 为粘结剂,加入无机填料,其无机填料与粘结剂的质量比为 9:1,将二氧化硅(SiO_2)颗粒与粘结剂混合于丙酮中,最后采用浸涂的方式将它们涂覆到 PE 膜上,结果发现,涂覆纳米级 SiO_2 颗粒的复合膜具有更高的孔隙率和离子导电率。除了掺杂和涂覆等,静电纺丝制备也是一种有效提高膜孔隙率的方法。

2.2 聚烯烃隔膜对电解液的亲和性及其改性

隔膜对电解液要有良好的亲和性,以确保隔膜有足够的吸液保液能力和离子导电性。隔膜与电解液之间亲和,有利于扩大隔膜与电解液的接触面,从而增加离子导电性,提高电池的充放电效率和循环性能。若亲和性不佳,则会增大电池的电阻。隔膜的亲和性可以通过测定吸液率和持液率来衡量,也可以通过测量电解液与隔膜材料的接触角来表征。

由于聚烯烃大分子链的存在,聚烯烃锂离子电池隔膜具有很低的表面能;又因为聚烯烃隔膜本身疏水,而在电池电解质中往往含有高含量的极性溶剂,因此隔膜对电解质亲和性较差。针对这点,通过在 PE、PP 表面接枝亲水性单体或通过改变电解质中的有机溶剂等途径来改善隔膜亲和性是十分有效的方法。接枝改性制备时可采用物理方法,如等离子喷涂,通过选择合适的气体将羟基、羰基、羧基、氨基、磺酰基等亲水基团接枝到聚合物膜上;或采用化学方法,即通过磺化法、氟化法和接枝聚合等,其中接枝聚合可用高能辐射或者紫外辐射引发^[10]。Tanaka 等^[25]通过辐射诱导在 PE 表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),相转移法形成了聚乙烯-接枝-聚甲基丙烯酸甲酯微孔膜,它的孔径小于 $1\mu\text{m}$,增加了商品膜的

电导率和渗透性。

还有研究者在隔膜表面涂覆能与电解质产生凝胶的聚合物层,如聚氧化乙烯(PEO)、PVDF 及其共聚物 PVDF-HFP,这些都可以改善界面接触。程琥等^[24]在 Celgard 2400 单层 PP 膜表面涂覆掺有纳米 SiO₂ 的 PEO,改善了 PP 隔膜的亲水性。Rao 等^[26,27]通过溶液聚合制备了聚丙烯腈和聚甲基丙烯酸甲酯共聚物 P-(AN-co-MMA),并将其涂覆于 PE 膜表面,共聚物在表面形成 0.5 μm 的微孔,吸液率达 150%。也有研究者采用隔膜浸渍与喷涂的方法涂覆聚合物,在液态电解质的作用下使聚合物转变成凝胶电解质,成为电极与隔膜间的粘结剂,增加液态电解质的浸润性。

2.3 聚烯烃隔膜的热稳定性及其改性

聚烯烃隔膜是热塑性高分子材料,其尺寸热稳定性较差,一般当温度在 90℃ 以上会发生热收缩,150℃ 以上逐渐融化。由于动力电池体积大、散热差,在高功率的放电过程中,电池的局部温度会达到 80℃~100℃ 左右。研究者们利用加速量热仪(ARC)对锂离子电池的研究表明,高温首先会引起碳负极电解质界面(SEI)膜分解,加剧有机电解液等物质的分解放热,导致电池进一步升温,最后发生隔膜破裂软化、正负极短路甚至着火爆炸^[29]。此外,电池使用过程中遭受意外撞击或者过充电形成的锂枝晶,也会导致电池短路,产生巨大的热量。隔膜的稳定性差会给锂电池的使用埋下安全隐患,严重者甚至引发事故。例如,有些笔记本电脑或手机电池的爆炸;江苏绿源锂电动车在短短数月内接连发生了多起起火和爆炸;美国特斯拉电动车安全问题召回等事件。所以提高隔膜的热稳定性具有必要性。

锂离子电池的安全运行要求隔膜保持完整性和稳定性,即要求隔膜材料具有高的尺寸热稳定性、热化学稳定性和机械强度,其闭孔温度和破膜温度的温差尽量大。

闭孔温度是指隔膜发生自关闭效应时的温度。隔膜的自关闭效应是限制锂离子电池温度升高、防止短路的有效屏障,其作用过程是当温度接近聚合物熔点时,多孔离子传导的聚合物隔膜变成无孔的绝缘层,即微孔闭合现象,闭孔阻断离子继续传导运动,电池阻抗明显上升,形成断路,起到保护电池的作用^[28]。若温度还进一步上升,可能造成隔膜破裂,电池短路,隔膜破裂时的温度即为破膜温度。因此,生产厂家都希望锂离子电池隔膜有较低的闭孔温度和较高的破膜温度。大多数聚烯烃隔膜闭孔温度低于 200℃,如 PE 闭孔温度为 130℃~140℃,PP 闭孔温度为 170℃ 左右。PP/PE/PP 多层复合隔膜可以提供较低的闭孔温度,约 80℃~120℃。

对隔膜热稳定性的改性,有一些研究者基于现有的聚烯烃隔膜探索,通过在隔膜制备过程中添加助剂、涂覆涂层、等离子处理和紫外光辐照等不同方法,来改善聚烯烃隔膜,从而提高锂离子电池的安全性能^[30]。

以 PE 膜为基材,为提高其热稳定性,Chung 等^[31]添加二乙基乙二醇二甲基丙烯酸酯(DEGDMA)涂层,使 PE 膜的热闭孔温度与破膜温度分别提高到 142℃ 和 155℃。在他们的基础上,Yoo 等^[32]分别将 PE 隔膜与含有水、DEGDMA 和正硅酸乙酯的甲醇溶液反应,可以在隔膜表面添加纳米 SiO₂ 颗粒,将隔膜的破膜温度提高到 170℃。An 等^[32]以 PE 为基膜,在一侧涂覆了聚偏氟乙烯/氧化铝复合层,在另一侧电纺了一层 PVDF 纤维膜,得到的三层结构复合膜在吸液率和尺寸稳定性方面都有明显改善。戴泽辉等^[34]为了降低聚乙烯锂离子电池隔膜在闭孔温度下的热收缩比率,提高其电化学性能,采用浸没沉淀法,使得 PE 隔膜两侧涂覆聚偏氟乙烯-共-六氟丙烯微孔涂层,最终在沉淀剂含水量 40% 和 60% 的条件下,成功制备出了热收缩显著降低,电导率、循环性能和倍率性能均有所提升的三层复合隔膜。

以 PP 膜为基材,胡志宇等^[30]使用氧化铝、硫酸钡、锆钛酸铅、二氧化锆、气相二氧化硅和沉淀相二氧化硅 7 种无机纳米材料分别制备成分散液,然后各自涂覆在单向拉伸 PP 隔膜表面制备复合隔膜。实验结果显示,在 140℃ 下隔膜的热收缩率均减小 1 倍以上,同时电池的循环性能都有不同程度的提高。可见,选用直径和比表面积合适的纳米颗粒可综合提高 PP 复合隔膜的性能。李见思等^[35]以单向拉伸的 PP 为基膜,以 PVDF、聚四氟乙烯乳液、酚酞聚醚酮、聚醚砜和聚亚苯基砜等多种具有耐高温性能的聚合物为涂层,制备多种有机/PP 复合隔膜,其热收缩性能较原隔膜有了明显改善,采用该有机复合隔膜的电池电容量普遍增加,倍率放电性也优于原 PP 隔膜电池。

在改善隔膜的热稳定性研究上,无机金属氧化物材料常常受到人们的关注,如氧化铝、氧化锆、二氧化硅和二氧化钛等。这是因为无机金属氧化物材料具有很好的绝缘性,并且它们的熔点比一般聚合物材料更高。如果将它们涂覆在聚烯烃隔膜表面,在一定温度范围内,即使聚烯烃隔膜熔化,无机材料仍然能够起到隔绝正负极的作用,提高锂离子电池安全性能。同时,表面含有羟基的陶瓷颗粒可明显改善隔膜对电解液的亲和性。此外,涂覆层可额外保留一部分电解液,复合隔膜的吸液量显著提高。除无机材料外,一些高性能聚合物也引起研究者的关注,如聚醚酮和聚砜等熔点或玻璃化转变温度普遍在 200℃ 以上的聚合物具有很好的耐热性能^[36]。

隔膜的热安全温度很大程度上取决于制备隔膜的基材,因此,通过改变基材最终提高隔膜的热稳定,也是一个研究方向。Moon 等^[37]以高密度聚乙烯与超高分子量聚乙烯代替普通聚乙烯作为原料,选用常规湿法制备 PE 隔膜,将闭孔温度提高到了 130℃,破膜温度提高到 160℃。

当然,也有一些研究者选取耐温性能比聚烯烃更好的新型材料为研究对象,如聚酯膜、纤维素膜、聚酰亚胺膜及芳纶膜等,通过原子沉积、相转化和静电纺丝等不同方法制备新型锂离子电池隔膜。

3 总结和展望

聚烯烃隔膜具有优异的机械性能和化学稳定性,高性价比,因此被广泛应用。它成熟的制备工艺主要有湿法和干法。湿法制备能够较好地控制隔膜孔隙率和孔径,但易造成污染,成本高,主要用于制备 PE 隔膜;干法制备简单无污染,但是孔径和孔隙率不易调控,主要用于 PP 的制备。国内隔膜研究生产起步晚,目前国产隔膜产品主要应用于中低端市场。合格的隔膜需要具有多项基本性能需求,对聚烯烃隔膜而言,为了提高其综合性能,拓宽聚烯烃锂离子电池隔膜的应用领域,隔膜孔隙率、隔膜对电解液亲和性以及热稳定性等方面的研究具有重要意义。

纵观锂离子电池隔膜的发展,聚烯烃微孔膜由于特殊的结构与性能在锂离子电池中占据了绝对的主导地位。在更实用的固态聚合物电解质商品化之前,聚烯烃微孔膜作为锂离子电池隔膜的主导地位不会改变。目前,多层隔膜、无机/有机复合隔膜、复合多层隔膜的开发成为研究热点。隔膜呈现出材料种类多元化、制备方法多样化、制备工艺不断完善和改性技术不断发展的现状。

随着电动汽车推广,以及高性能电子产品的应用需求,隔膜加快了由低端市场的普通隔膜向高端市场的高性能隔膜发展。高性能锂离子电池隔膜按照其发展先后可以分为四代^[35]:第一代是以 Celgard 公司生产的多层聚烯烃复合隔膜为代表,如 PP/PE/PP;第二代是以日本宇部万胜生产的聚烯烃改性隔膜为代表,如 PE/陶瓷层隔膜,对比第一代隔膜提高了它的亲液性;第三代是以美国杜邦公司研发的新型耐热隔膜材料为代表,如 PI,它在亲液性和耐热性上都有很大程度的提高,但是其生产制备成本也较高;第四代是以德国 Degussa 公司研发的无纺布隔膜为代表,如 Separion 膜,第四代的高性能隔膜亲液性和耐热性均得到改善,并且其制备成本也较低。总之,高端锂离子电池隔膜的发展方向是开发亲液性更好、耐热性更高、阻燃性更好、强度更高、保液性更好和成本更低的隔膜。

总体而言,锂离子电池隔膜的发展趋势就是兼顾性能和成本。虽然我国在锂离子电池隔膜的研发和生产制备方面起步晚,但是,随着国内技术的进步和产品质量的提升,锂离子电池隔膜的国产化呈现巨大的潜力。

参考文献:

- [1] Yang Z G, Zhang J L, Kintner-Meyer M C W, Lu X C, Choi D, Lemmon J P, Jun L. Chem Rev, 2011, 111(5): 3577~3613.
- [2] Dunn B, Kamath H, Tarascon J-M. Science, 2011, 334(6058): 928~935.
- [3] 陈俊钊. 聚乙烯锂离子电池隔膜的研究. 广州: 华南理工大学硕士学位论文, 2014.
- [4] 王建军. 电池中国网, [EB/OL]. <http://www.chea.com/www/dj/20160426/5401140.html>, 2016-04-26/2016-5-16.
- [5] Crabtree G, Kocs E, Trahey L. Mater Res Soc Bull, 2015, 40 (12): 1067~1078.
- [6] 吴娇杨, 刘品, 胡勇胜, 李泓. 储能科学与技术, 2016, 5(4): 443~453.

[7] 任小龙,刘渝洁,冯勇刚,李爱新. 绝缘材料,2009,40(6):36~42.

[8] Park M J, Kim C K. J Membrane Sci,2014,449:127~135.

[9] Arora P, Zhang Z M. Chem Rev,2004,104 (10):4419~4462

[10] Zhang S S. J Power Sources,2007,164(1):351~364.

[11] Zheng S, Moses P R. J Power Sources,2000,90(1):39~44.

[12] 向明,蔡燎原,曹亚亢,亢健,吴桐. 高分子学报,2015,11:1235~1245.

[13] 张建军,岳丽萍,刘志宏,段玉龙,孔庆山,丁国梁,胡朴,姚建华,周新红,崔光磊. 中国科学:化学,2014,44(7):1069~1080.

[14] 莫名月,陈红雨. 电源技术,2011,35(11):1438~1466.

[15] 沈衡,赵宁,徐坚. 高分子学报,2015,11:1266~1270.

[16] Ooms F G B, Kelder E M, Schoonman J, Gerrits N, Smedinga J, Calis G. J Power Sources,2001,97/98:598~601.

[17] Arora P, Zhang Z M. Chem Rev,2004,104(10):4419~4462.

[18] Huang X. J Solid State Electrochem,2011,15(4):649~662.

[19] Bohnstedt W. J Power Sources,2004,133:59~66.

[20] Enugopal G, Moor J, Howard J, Pendalwar S. JPower Sources,1999,77(1):34~41.

[21] Urairi M, Tachibana T, Matsumoto K, Shinomura T, Lida H, Kawamura K, Yano S, Ishida O. USP 5558682. 1996-09-24.

[22] Tabatabaei S H,Carreau P J, Ajji A. J Membrane Sci,2008,325:772~782.

[23] Jeong H S, Lee S Y. J Power Sources,2011,196 (16):6716~6722.

[24] 程琥,孙卫东. 塑料,2003,33(2):39~43.

[25] Tanaka M,Yamazaki H, Kondo Y, Takahashi K, Takase T, Oota S. USP 6586137 . 2003-07-01.

[26] Zhou D Y, Wang G Z, Li W S, Li G L,Tan C L, Rao M M, Liao Y H. J Power Sources,2008,184(2): 477~480.

[27] Rao M M, Liu J S, Li W S, Lliang Y, Zhou D Y. J Membrane Sci,2008,322(2):314~319.

[28] 胡继文,许凯,沈家瑞. 高分子材料科学与工程,2003,19(1):215~219.

[29] 刘志宏,柴敬超,张建军,崔光磊. 高分子学报,2015,11:1246~1256.

[30] 胡志宇,李利平,周建军,李林. 高分子学报,2015,11:1288~1293.

[31] Chung Y S, Yoo S H, Kim C K. Ind Eng Chem Res,2009,48(9):4346.

[32] Yoo S H, Kim C K. Ind Eng Chem Res,2009,48(22):9936.

[33] An M Y,Kim H T, Chang D R. J Solid State Electron. , 2014,18(7):1870~1814.

[34] 戴泽辉,刘宏宇,高阳,徐军,郭宝华. 高分子学报,2015,11:1299~1306.

[35] 肖伟,王邵亮,赵丽娜,刘建国,严川伟. 化工进展,2015,34(2):456~462.

[36] 李剑思,王晶,陈春海,党国栋,周建军,李林. 高分子学报,2015,11:1294~1298.

[37] Moon S, Son Y, Kim S, Kim J. Polymer-Korea, 2002,26(1):45.

Development of Polyolefin Separator for Lithium Ion Battery

HONG Liu-ting¹, WANG Li², YE Hai-mu¹, YI Jian-jun^{2*}

(1. College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Polyolefin Research Laboratory, Petro chemical research institute of petro China, Beijing 102206, China)

Abstract: With the development of information technology, lithium ion battery becomes well known due to its increasingly wide application. And the separator, as an important part of the lithium ion battery, therefore has attracted more and more attention. Because of the excellent mechanical properties, chemical stability and low cost, polyolefin separator has already become the choice of the most situation. The mini-review presented here summaries many aspects of polyolefin separator, including the preparation process (mainly covering the dry and the wet methods), different commercial products, commodity parameters, and as well as the post-modification methods for separator. Furthermore, the improved ways for the porosity, electrolyte wettability and thermal stability of polyolefin separator are also highlighted. The authors hope this mini-review will contribute to the understanding of the development progress of polyolefin separator.

Key words: Lithium ion battery; Polyolefin; Separator