

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.01.006

# 溶剂型多层复合隔膜的制备及其性能研究

马平川, 刘杲珺, 高飞飞, 杜敬然, 李雅迪, 李论, 孙源

(中材锂电有限公司, 山东枣庄 277500)

**摘要:** 将聚偏氟乙烯(PVDF)粉末和陶瓷氧化铝( $Al_2O_3$ )加入到二甲基乙酰胺(DMAC),进行高速分散,得到陶瓷/PVDF涂布液。采用陶瓷膜为基材,在其双面均匀涂覆陶瓷/PVDF涂布液,通过浸渍相反转的方法得到陶瓷混胶隔膜。与传统的商用陶瓷涂胶膜相比,PVDF凝胶层中加入无机陶瓷颗粒和丙烯酸酯类黏合剂,既能提高复合隔膜的正极黏结性能、热稳定性及离子传导性,降低复合隔膜的热收缩率,又能有效提高复合隔膜层间的剥离强度,降低复合隔膜的材料成本,复合隔膜具有综合性能表现,进而可提升锂电池的使用性能。复合隔膜剥离强度为125 N/m,是同等类型陶瓷涂胶膜的5倍。黏接强度由陶瓷膜的0.1 N/m提升至11.3 N/m,吸液率由85%提升至108%,提高了27%。溶剂型多层复合隔膜均通过全面的试验验证,并成功应用到锂电池产品中。

**关键词:** 锂电池;复合隔膜;黏合性;多层结构;电解液;浸润

**中图分类号:** TQ323.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)01-0028-06

## Preparation and Properties of Composite Separator of Multilayer Structure for Lithium battery

Ma Pingchuan, Liu Gaojun, Gao Feifei, Du Jingran, Li Yadi, Li Lun, Sun Yuan

(Sinoma Lithium Battery Separator Co., Ltd., Zao Zhuang 277500, China)

**Abstract :** Poly (vinylidene fluoride)(PVDF) powder and  $Al_2O_3$  were added to dimethylacetamide to get PVDF coating liquid by high speed dispersion. PVDF/ceramic coated ceramic diaphragm were prepared by coating both sides of ceramic-coating separators with PVDF/ceramic organic slurries by a phase inversion method. Compared with the PVDF coated ceramic diaphragm, the present invention provides a porous gel layer with PVDF resin as the main body, and adds inorganic ceramic particles and acrylates to the porous gel layer. The adhesive can not only improve the positive bonding performance, thermal stability and ionic conductivity of the composite separator, reduce the thermal shrinkage rate of the composite separator, but also effectively improve the peel strength between the layers of the composite separator and reduce the material cost of the composite separator. The composite separator has excellent comprehensive performance, which can improve the performance of lithium batteries. The peel strength value of PVDF/ceramic coated ceramic diaphragm is 125 N/m, which is 5 times for PVDF coated ceramic diaphragm (23 N/m). Adhesive strength increases from 0.1 N/m (ceramic-coating separators) to 11.3 N/m, liquid absorption rate increases from 85% to 108%, increased by 27%. Composite separator of multilayer structure pass comprehensive test verification and successfully applied to lithium battery.

**Keywords :** lithium battery, composite separator ; adhesive property; multilayer structure ; electrolyte; wettability

隔膜是具有多孔结构的电绝缘性薄膜,其是锂离子电池的重要组成部分,主要用来隔开正极片和负极片,防止二次电池内部短路<sup>[1-3]</sup>。传统的隔膜主要采用聚烯烃多孔膜,例如聚乙烯、聚丙烯的单层膜或多层复合膜。但是,聚烯烃隔膜的熔点较低,

在温度过高时会发生严重热收缩,当二次电池使用过程中内部热积聚时,聚烯烃隔膜容易变形使正极片和负极片直接接触,引发二次电池内部短路,存在引起火灾或者爆炸等安全隐患<sup>[4-6]</sup>。

为了提高聚烯烃隔膜的耐温性,目前市场主要

**基金项目:** 中国建材集团攻关专项(2021YCJS02-01)

**通信作者:** 马平川,工程师,主要研究方向为溶剂型PVDF涂覆隔膜及功能性聚酰亚胺

**收稿日期:** 2022-10-04

**引用格式:** 马平川,刘杲珺,高飞飞,等.溶剂型多层复合隔膜的制备及其性能研究[J].工程塑料应用,2023,51(1):28-33.

Ma Pingchuan, Liu Gaojun, Gao Feifei, et al. Preparation and properties of composite separator of multilayer structure for lithium battery[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(1): 28-33.

使用陶瓷涂布于聚烯烃基膜表面来实现,赋予隔膜高耐热功能,降低隔膜的热收缩率,从而更有效地减少锂离子电池内部短路,防止因电池内部短路而引起的电池热失控<sup>[7-9]</sup>。但是,使用陶瓷涂层与电池电极之间无黏接作用,使用过程中隔膜极易和电池极片脱落,导致电池短路,人车安全难以保障。为进一步提高隔膜的热稳定性和降低隔膜热收缩率,以及提高隔膜与极片之间的黏结度,行业内提出了将陶瓷与聚偏氟乙烯(PVDF)共同施用于聚烯烃隔膜上的方案,提出了一种聚烯烃层/陶瓷层/PVDF层叠加的复合隔膜结构,其中陶瓷层和PVDF层均通过水性浆料涂覆制得,陶瓷层和PVDF层之间黏合性好,整体复合隔膜层间剥离强度较高,但使用水性PVDF涂层来提高隔膜与正极极片间黏结度的效果却非常有限,水性PVDF层与极片间的黏结性远低于溶剂型PVDF层与极片间的黏结性<sup>[10-15]</sup>。

然而,如果使用陶瓷层叠加PVDF溶剂型涂层,则陶瓷层与溶剂型PVDF溶剂型涂层之间的黏合性不佳,导致陶瓷层与PVDF层的剥离强度出现问题,复合隔膜层间剥离强度减弱,电池使用过程中易出现PVDF层脱落,因此目前业内为了获得复合隔膜层间高的剥离强度,PVDF层在制备过程中通常以水性涂层形式制得,但又会以牺牲复合隔膜与极片之间的黏结强度为代价。

常规陶瓷涂胶隔膜中的PVDF和陶瓷粉料通过黏接剂黏接起来,两相之间产生黏附力,这种黏附力通常分为主价键力和次价键力两种。原子间的作用力称为主价键力,包括共价键、离子键等;分子间的作用力包括范德华力和氢键为次价键力。丙烯酸酯类黏结剂中的羰基与氧化铝表面的羟基能够形成氢键,相互作用较强,但是丙烯酸酯类黏结剂与PVDF之间的相互作用较差。因此,为了改善PVDF与陶瓷层之间的黏合性能,可以通过在PVDF涂层中引入陶瓷,从而改善复合涂层中的剥离强度弱的问题<sup>[16]</sup>。

笔者通过在陶瓷膜的表面涂覆一层陶瓷/PVDF混涂涂层,制备出一种新型的多层复合隔膜。对比了陶瓷膜、陶瓷膜涂胶膜、陶瓷膜混胶膜以及混涂涂覆隔膜四种涂覆隔膜力学性能、黏合性能、电性能以及与电解液之间的浸润性。结果表明,陶瓷膜混胶隔膜综合性能最好,目前已成功地应用在锂电池中。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PVDF:  $M_w=20\sim 80$ 万,纯度 $>99.5\%$ ,北京沃凯生物科技有限公司;

氧化铝:  $D_{50}<1\ \mu\text{m}$ ,纯度 $>99.9\%$ ,国药集团化学试剂有限公司;

二甲基乙酰胺(DMAC):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

丙烯酸酯类黏合剂、羧甲基纤维素钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

聚乙烯多孔基材:中材锂膜有限公司;

去离子水:中材锂膜有限公司。

### 1.2 主要仪器和设备

拉力试验机:AI-3000-S型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

测厚仪:C1216-M型,德国马尔公司;

透气仪:EG01-55-1MR型,日本旭精工株式会社;

烘箱: DGH-9053 A型,上海一恒科学仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): ZEISS Gemini SEM 300型,德国卡尔·蔡司公司;

针刺机: KES-NG5型,上海亚喜贸易公司;

分析电子天平(0.0001 g):梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

涂布机:深圳市恒捷自动化有限公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) 陶瓷涂覆隔膜(T)的制备。

①基于100 g可涂覆浆料,将0.41 g羧甲基纤维素钠加入11.92 g去离子水中,混合搅拌均匀获得浆料A;将31.80 g的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和0.16 g分散剂加入50.87 g水中,混合搅拌均匀获得浆料B;A、B两种浆料混合后经高速分散或球磨配制成浆料C;在浆料C中添加4.77 g黏合剂和0.06 g润湿剂,配制成陶瓷浆料。

②使用微凹版涂覆将陶瓷浆料涂布在7  $\mu\text{m}$ 基膜一侧表面,烘干后形成陶瓷层,获得陶瓷膜即传统的动力锂离子电池隔膜。

#### (2) 陶瓷膜涂胶隔膜(T-P)的制备。

①基于100 g可涂覆浆料,将5 g的PVDF树脂、2 g丙烯酸酯类黏合剂添加到DMAC/水分散体系中,在50  $^\circ\text{C}$ 下溶解约3 h形成黏合剂的纯胶浆料。

②在23  $^\circ\text{C}$ 和20%相对湿度的条件下,通过凹版辊将步骤1)制得的浆料涂覆在陶瓷膜的两侧,经

二甲基乙酰胺/水凝固液凝固(凝固浴中DMAC/水=5:5)、纯水清洗,80℃烘干,得到陶瓷膜混胶隔膜。

(3) 陶瓷膜混胶隔膜(T-TP)的制备。

①基于100 g可涂覆浆料,将5 g的PVDF树脂、2 g丙烯酸酯和7.5 g的 $Al_2O_3$ 颗粒添加到DMAC体系中,在50℃下溶解约3 h形成黏合剂的混合浆料。

②除使用浆料为上述①外,其它步骤与陶瓷膜涂胶隔膜(T-P)的制备的步骤②一致。

(4) 陶瓷/PVDF混涂隔膜(TP)的制备。

①基于100 g可涂覆浆料,将5 g的PVDF树脂、2 g丙烯酸酯和7.5 g的 $Al_2O_3$ 颗粒添加到DMAC体系中,在50℃下溶解约3 h形成黏合剂的混合浆料。

②除使用浆料为上述①外,其它步骤与陶瓷膜涂胶隔膜(T-P)的制备的步骤②一致。

#### 1.4 测试与表征

厚度:参照GB/T6672-2001进行测试。

透气度:参照JIS8117-2009进行测试。

拉伸强度及断裂伸长率:参照GB/T 1040.3-2006的要求进行测试,试验速度为(50±10) mm/min。

面密度:

(1)裁取2个100 mm×100 mm的隔膜,宽度不够100 mm的,长度方向,裁取100 mm即可;

(2)参照国标测量试样的长、宽;

(3)用测量精度为0.000 1 g的分析天平称取试样的质量;

(4)按照下式计算总克重:

$$\rho = \frac{m}{L \times b} \quad (1)$$

式中: $m$ 为试样的质量,g; $L$ 为试样的长度,m; $b$ 为试样的宽度,m。

穿刺强度:参照GB/T 10004-2008进行测试。

热收缩:参照GB/T12027-2004进行测试。

剥离强度:参照GB/T 2792-2014进行测试,试验速度为(50±10) mm/min。

黏接强度:

(1)将A4纸和隔膜按照A4纸/隔膜/隔膜/A4纸的顺序叠放在一起,其中隔膜涂覆层与隔膜涂覆层相对;

(2)将叠放好的A4纸、隔膜进行热塑处理,温度为100℃;

(3)将热塑后的隔膜裁切成长200 mm、宽25 mm的长条形,夹具间距离为(100±5) mm,试验速度

为(50±10)mm/min;

(4)随后按照测试剥离强度的方法测试黏接强度,参照GB/T 2792-2014进行测试。

吸液、保液率:裁取3张长、宽为150 mm×150 mm隔膜样品,称取重量 $m_1$ 。将试样置于电解液中,密封浸泡1 h后取出,用无尘布将样品表面电解液擦拭干净,称取重量 $m_2$ 。将称重后的样品平铺展开,室温环境静置1 h,称取重量 $m_3$ 。完成测试后取3个试样测量值的平均值。

$$\omega_1 = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%; \quad \omega_2 = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\omega_1$ 为试样吸液率,%; $\omega_2$ 为试样保液率,%。

电池性能:正极极片将层状锂过渡金属氧化物 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 与导电剂乙炔黑(SP)、黏结剂PVDF混合,三者混合的质量比为96:2:2,加入溶剂N-甲基吡咯烷酮,混合搅拌均匀后得到正极浆料。将正极浆料均匀地涂覆在正极集流体铝箔上,随后在85℃下烘干后进行冷压、切边、裁片、分条,之后在85℃真空条件下干燥4 h,得到正极极片。

负极极片将负极活性物质人造石墨、导电剂乙炔黑、黏结剂丁苯橡胶、增稠剂羧甲基纤维素钠按照质量比96:1:2:1混合,加入溶剂去离子水,搅拌混合均匀后得到负极浆料。将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上,涂覆后在80~90℃下烘干后,进行冷压、切边、裁片、分条,之后在110℃真空条件下干燥4 h,得到负极极片。

配置基础电解液,其中包括碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸乙烯酯,三者的质量比为5:1:4。然后加入电解质盐,使电解液中 $LiPF_6$ 浓度为1 mol/L。

将负极极片、各实施例与对比例所制备得到的复合隔膜、正极极片依次叠放,隔离膜处于正极极片和负极极片中间,且隔离膜一侧表面的涂层朝向正极极片,然后卷绕成厚度为10 mm、宽度为50 mm、长度为120 mm的方形裸电芯。将裸电芯装入铝箔包装袋,在75℃下真空烘烤10 h,注入非水电解液、经过真空封装、静置24 h,之后用0.1 C (160 mA)的恒定电流充电至4.2 V,然后以4.2 V恒压充电至电流下降到0.05 C (80 mA),然后以0.1 C (160 mA)的恒定电流放电至3.0 V,重复3次充放电,最后以0.1 C (160 mA)的恒定电流充电至3.8 V,即完成锂离子二次电池的制备。

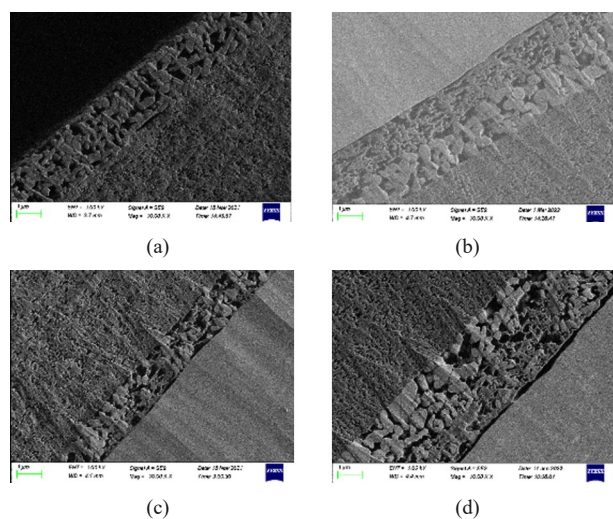
循环性能测试:将得到的锂离子二次电池通过

1 C恒流恒压充电至4.2 V,静置10 min;以1 C恒流放电至3.0 V,静置10 min,放出的电量记为 $Q_1$ 。以上述步骤作为一个循环充放电,进行200次循环。第200次循环放出的电量记为 $Q_2$ 。循环性能测试结果为 $Q_2/Q_1 \times 100\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图1为不同类型涂覆隔膜的微观结构图片。由图1可见,水性陶瓷涂覆的隔膜中的氧化铝均匀分布在基材表面,堆积致密;陶瓷涂胶隔膜中陶瓷层上方覆盖一层三维网络结构的PVDF,部分PVDF渗入陶瓷涂层中;陶瓷/PVDF混涂隔膜中的PVDF和陶瓷颗粒均匀分布,陶瓷镶嵌入PVDF网络结构中;陶瓷混胶隔膜的SEM可以看到,在陶瓷层的上方有一层陶瓷/PVDF复合的网络结构,复合涂层底部存在部分陶瓷颗粒与陶瓷层的陶瓷颗粒直接接触,同时有少量的PVDF渗入陶瓷层。



a—陶瓷膜(T);b—陶瓷涂胶膜(T-P);  
c—陶瓷/PVDF混涂膜(TP);d—陶瓷混胶隔膜(T-TP)

图1 不同类型涂覆隔膜断面微观结构图

### 2.2 黏合性能

在锂电池缠绕过程中,为了减少空气的引入,提升电池的硬度,隔膜与电池极片之间需要有一定的黏接性。四种涂覆隔膜的黏合性能见表1。从表1中可以看出,陶瓷涂覆隔膜基本上不具有黏接性。涂覆PVDF后,涂覆膜黏接强度得到不同程度的提升,其中陶瓷膜涂覆纯PVDF黏接强度最大,达到15 N/m;陶瓷/PVDF混涂隔膜黏接强度稍小于纯PVDF涂覆;陶瓷膜表面涂覆陶瓷/PVDF混涂涂层,黏接强度最小,但也达到了10 N/m以上,完全满足锂电池正负极对隔膜高黏结性能的要求。产生这

种现象的主要原因是溶剂型隔膜中的PVDF在成膜过程中形成三维网络结构,使PVDF与电池极片间的接触面积增大,黏接效果更好。除黏接强度外,各涂层界面之间的黏合性能也需要特别关注。对比四种涂覆隔膜的剥离强度测试结果下,陶瓷膜表面涂覆PVDF后,陶瓷层与PVDF涂层之间黏合性特别差,仅有23 N/m,电池使用过程中PVDF易从陶瓷层上脱落,影响电池安全。陶瓷混胶隔膜的黏接强度却达到了125 N/m。产生这种现象的主要原因是丙烯酸酯类胶黏剂中的极性基团无法与PVDF形成相互作用即使有部分PVDF渗入陶瓷层中,也难使PVDF很好地黏附在陶瓷的表面。陶瓷/PVDF混合涂层中的部分陶瓷颗粒与陶瓷层直接接触,陶瓷中的羟基与丙烯酸酯中的羰基形成氢键,且陶瓷颗粒镶嵌在PVDF网络结构中,丙烯酸酯黏接剂可以将整个涂层黏附在陶瓷层的上方,因此涂层之间的黏合性得到大幅度的提升。

表1 不同类型涂覆隔膜的黏接性能

项目	T	T-P	TP	T-TP
厚度/ $\mu\text{m}$	9.1	11.0	11.0	11.0
剥离强度/ $(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	120	23	300	125
黏接强度/ $(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	0.1	15	11.3	10.2

### 2.3 热性能

隔膜的热稳定性是使锂电池能够安全使用的关键性能参数之一。四种类型涂覆隔膜在130 °C热处理1 h下的热缩率对比图见图2。

从图2可以看出,陶瓷膜具有最好的热性能,130 °C静置1 h,其纵向(MD)和横向(TD)方向的热缩率仅有1.5%和1.1%。陶瓷/PVDF混涂隔膜的热性能最差,MD方向的热缩率达到了10%,很难满足高端电池对隔膜热稳定性能的要求;多层涂覆隔膜可以在提升隔膜与电池极片黏接性的基础上,还保留陶瓷膜较好热稳定性。对比两种陶瓷涂覆膜发现,陶瓷混胶膜热收缩率稍低于陶瓷涂胶膜,主要原因是隔膜涂覆中使用的PVDF多为共聚物,熔点一般低于155 °C,130 °C热处理过程中PVDF涂层出现

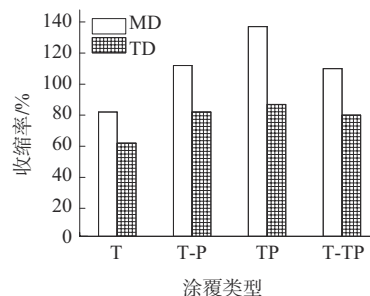


图2 不同类型涂覆隔膜的热性能对比图(120 °C/1 h)

收缩,而在PVDF网络结构中镶嵌的陶瓷颗粒可以有效降低PVDF收缩率。

#### 2.4 吸液、保液能力

浸润性是隔膜的基本性能之一,良好的浸润性有利于电解液的快速吸收,进一步保障电池的快速组装。隔膜的浸润性组成隔膜原料具有的特性及隔膜微观结构决定。图3为不同类型隔膜的吸液率、保液率对比图。从图3可知,陶瓷膜吸液保液能力较差,主要原因是氧化铝与电解液之间极性差别较大,且相互作用力小。陶瓷表面涂覆PVDF后的三款隔膜,吸液保液能力得到不同程度的提升。涂层中引入的PVDF分子链中的F原子具有一定的极性,与极性电解液的亲和性更好;此外,PVDF使用的沉淀相分离法二次凝固成型过程形成牢笼式的三维网络结构,能够更好锁住进入涂层中的电解液,呈现更好的保液能力<sup>[16-17]</sup>。对比三种含有PVDF的涂覆隔膜发现,陶瓷/PVDF混涂隔膜吸液、保液能力最好,陶瓷涂胶和陶瓷混胶次之。这主要是因为陶瓷/PVDF混涂隔膜与另外两种含有PVDF的隔膜相比,凝胶层厚度更大,PVDF与电解液接触面积大,提升了隔膜的吸液保液能力。

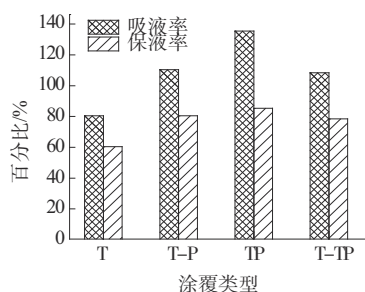


图3 不同类型涂覆隔膜的电解液浸润性能对比图

#### 2.5 其他性能

表2为四种涂覆隔膜性能详细测试结果。由表2可知,除前面所述,引入PVDF能够有效提升隔膜的黏接性能、吸液保液能力外,四种涂覆膜在其他性能方面也有一定的变化。陶瓷膜中的陶瓷层致密性更高,且陶瓷颗粒密度大,单位厚度涂层面密度最大,单位涂层厚度穿刺强度提升最高。对比陶瓷涂胶膜和陶瓷混胶膜,涂胶层中引入部分陶瓷颗粒,可进一步提升产品的穿刺强度,电池安全性能更高。拉伸强度主要由基膜决定,相同基膜条件下,涂层厚度越大,拉伸强度越小,陶瓷膜厚度最小,拉伸强度最大,其他三种类型隔膜厚度一致,拉伸强度相当,断裂伸长率方面,四种隔膜几乎相同。

表2 不同类型涂覆隔膜的性能

项目	T	T-P	TP	T-TP
厚度/ $\mu\text{m}$	9.1	11.0	11.0	11.0
面密度/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$	8.1	9.5	8.5	10.1
透气度/ $(\text{sec}\cdot 100\text{cc}^{-1})$	155	195	180	185
穿刺强度/gf	517	518	530	550
拉伸强度(MD)/MPa	220	182	184	183
断裂伸长率(MD)/%	200	165	166	163
拉伸强度(TD)/MPa	104	103	107	104
断裂伸长率(TD)/%	153	152	160	151
剥离强度/ $(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	120	23	300	125
黏接强度/ $(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	0.1	15	11.3	10.2
热收缩(MD)/%(130 °C)	1.5	2.1	10	1.8
热收缩(TD)/%(130 °C)	1.1	1.5	9	1.3
吸液率/%	85	110	135	108
保液率/%	60	80	85	78
循环特性/%	98	97	98.5	97.5

电池循环稳定性是评判一款隔膜好坏的直接因素,四款涂覆隔膜循环200次以上,其电量仍可维持在97%以上,呈现很好的循环特性。

### 3 结论

在陶瓷膜的两面涂覆PVDF/陶瓷混合浆料,使用浸渍相反转的方法得到陶瓷混胶复合隔膜。这种形式陶瓷混胶隔膜具有良好的正极黏结性能、热稳定性及离子传导性。与传统的陶瓷涂胶复合隔膜相比,复合隔膜层间的剥离强度得到大幅提升,材料成本降低,复合隔膜具有优异的综合性能表现,进而可提升锂电池的使用性能。其中剥离强度为125 N/m,是同等类型陶瓷涂胶膜的5倍,在锂电池中具有良好的应用。

#### 参考文献

- [1] 张晓艳,陈光,姜睿.超高相对分子量聚乙烯在锂电池隔膜中的应用进展[J].当代化工,2022,51(8):1952-1955.  
Zhang X Y, Chen G, Jiang R. Application progress of ultra high molecular weight polyethylene (UHMPE) in lithium battery separator[J]. Contemporary Chemical Industry, 2022, 51(8):1952-1955.
- [2] 徐立洋,陈萌,陈龙,等.不同隔膜对锂离子电池性能的影响[J].电源技术,2021,45(8):983-985,1011.  
Xu L Y, Chen M, Chen L, et al. Effect of different separators on perform of lithium ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2021, 45(8):983-985, 1011.
- [3] 袁园,张道振,彭波,等.隔膜对锂离子电池针刺安全性的影响[J].电池,2021,51(5):486-489.  
Yuan Y, Zhang D Z, Peng B, et al. Influence of separator on nail penetration safety performance of Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2021, 51(5):486-489.
- [4] 汤丰丞,李金潮,张伟,等.静电纺丝聚丙烯腈改性聚乙烯锂电池隔膜的制备及性能研究[J].纺织科学与工程学报,2022,39(1):68-71.

- Tang F C, Li J C, Zhang W, et al. Preparation and properties of electrospinning polyacrylonitrile modified polyethylene separator for lithium battery[J]. Journal of textile science & engineering, 2022, 39(1):68-71.
- [5] 王庆富. 锂离子电池用耐热隔膜和聚合物电解质的制备及性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2016.
- Wang Q F. Preparation and characterization of heat-resistant separator and polymer electrolyte for lithium battery[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2016.
- [6] 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, 2016.
- Hu X X. Preparation and properties studied of lithium-ion battery separator containing polyimide[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2016.
- [7] 刘天一, 张汉鸿, 杨禹. 高耐热陶瓷涂覆锂离子电池隔膜研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(8):137-138.
- Liu T Y, Zhang H H, Yang Y. Research progress of high heat resistant ceramic coated lithium-ion battery membrane[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(8):137-138.
- [8] 胡利芬. 不同锂离子电池隔膜性能研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(S1):133-135, 145.
- Hu L F. Characterization of different separators for lithium-ion battery[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(S1):133-135, 145.
- [9] 杨保全. 陶瓷涂层隔膜改性锂离子电池隔膜[J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(1):68-72.
- Yang B Q. Ceramic coated diaphragm modified lithium ion battery diaphragm[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2018, 47(1):68-72.
- [10] 深圳市星源材质科技股份有限公司. 多层共挤涂覆制备锂电池复合隔膜的方法及装置:CN104269506 A[P].2015-01-07.
- Shenzhen Senior Technology Material Co., Ltd. Method and device for preparing composite diaphragm of lithium battery in multilayer co-extrusion coating way: CN104269506 A[P]. 2015-01-07.
- [11] 深圳市星源材质科技股份有限公司. 陶瓷和凝胶聚合物多层复合的锂电池隔膜及其制备方法:CN104157819 A[P]. 2014-11-19.
- Shenzhen Senior Technology Material Co., Ltd. Ceramic-gel polymer multilayer composite lithium battery diaphragm and preparation method thereof: CN104157819 A[P]. 2014-11-19.
- [12] 周旭苗, 吴斌, 李娜, 等. 锂离子电池用PVDF-HFP涂覆隔膜制备及性能研究[J]. 信息记录材料, 2020, 21(12):5-8.
- Zhou X M, Wu B, Li N, et al. Preparation and performance research of PVDF-HFP coated separator for lithium ion battery[J]. Information Recording Materials, 2020, 21(12):5-8.
- [13] Bui V T, Nguyen V T, Nguyen N A, et al. Multilayered PVDF-HFP porous separator via phase separation and selective solvent etching for high voltage lithium-ion batteries[J]. Membranes, 2021, 11(1). DOI.org/10.3390/membranes11010041.
- [14] 马平川, 刘杲珺, 杜敬然, 等. 锂离子电池用溶剂型PVDF混涂隔膜制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1):38-42.
- Ma P C, Liu G J, Du J R, et al. Preparation and properties of hybrid coated separator of solvent type PVDF for lithium battery [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):38-42.
- [15] 湖南中锂新材料科技有限公司. 包含多孔PVDF系树脂涂层的锂电池隔膜及其制备方法:CN114006127B[P].2022-02-01.
- Sinoma Lithium Battery Separator Co., Ltd. Lithium battery separator comprising porous pvdf resin coating and preparation method thereof: CN114006127B[P]. 2022-02-01.
- [16] Chaturvedi P, Kanagaraj A B, Alhammadi A, et al. Fabrication of PVDF - HFP-based microporous membranes by the tape casting method as a separator for flexible Li-ion batteries[J]. Bulletin of Materials Science, 2021, 44(2). DOI. org/10.1016/j. jpow-sour.2020.228519.
- [17] 操建华. 锂离子电池中聚合物电解质多孔膜的制备及其结构与性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2011.
- Cao J H. Study on the relationship between preparation, structure and properties of polymer electrolyte porous membranes for lithium ion rechargeable battery[D]. Hangzhou: University of Zhejiang, 2011.

---

#### (上接第27页)

- Zhang Tingting. Microfibrillar morphology and properties of in-situ microfibril reinforced ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) composites[D]. Guizhou:Guizhou University, 2018.
- [15] Ali S, Mahmood M, Seyed M R R. In-situ microfibrillar PP - PA6 composites: rheological, morphological and mechanical properties [J]. Bulletin of Materials Science, 2017, 40(5). DOI: 10.1007/s12034-017-1469-y.
- [16] 张婷婷, 董珈豪, 王蒙, 等. 分散相含量对乙烯-醋酸乙酯共聚物/聚丙烯原位微纤复合材料微纤形态、结晶行为及流变和力学性能的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(12):2 032-2 037.
- Zhang Tingting, Dong Jiahao, Wang Meng, et al. Dispersed phase content of ethylene-vinyl acetate copolymer/polypropylene(EVA/PP)in-situ microfibrillar composites(MFCs): Influences to microfibril morphology, crystallization behavior, rheological and mechanical properties[J]. Material Reports, 2018, 32(12):2 032-2 037.
- [17] Xu H S, Li Z M, Yang S Y, et al. Rheological behavior comparison between PET/HDPE and PC/HDPE microfibrillar blends[J]. Polymer Engineering & Science, 2005, 45(9):1 231-1 238.
- [18] Chen Y H, Zhong G J, Li Z M. Microfibril reinforced polymer-polymer composites via hot stretching: Preparation, structure and properties[J]. Synthetic Polymer-Polymer Composites, 2012, 12: 401-436.
- [19] 任曙霞, 苏旺飞, 黄象安. PE/PTT原位成纤复合材料形态及力学性能研究[J]. 塑料科技, 2009, 37(11):58-61.
- Ren Shuxia, Su Wangfei, Huang Xiangan. Study on the morphology and mechanical properties of PE/PTT in-situ fiberized composites [J]. Plastics Technology, 2009, 37(11):58-61.