

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.016

锂电池用芳纶涂覆隔膜的制备及其性能

刘杲珺, 白耀宗, 马平川, 高飞飞, 杜敬然, 颜廷国

(中材锂膜有限公司, 山东枣庄 277500)

摘要: 氮气气氛下, 以对苯二胺、对苯二甲酰氯为单体, *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂, 氯化钙为助溶剂, 合成了对位芳纶聚合物胶液。将芳纶胶液(固含量5%)和氧化铝(Al_2O_3)加入到 *N*-甲基吡咯烷酮, 进行高速分散, 得到芳纶涂布液, 将涂布液涂覆在聚乙烯多孔基材上, 通过浸渍相反转的方法得到锂离子电池用芳纶涂覆隔膜。在芳纶基体中加入成核剂无机 Al_2O_3 后, 能够促进异相成核, 降低孔成核所需克服的自由能垒, 增大相分离过程中成孔概率。结果表明, 涂层中 Al_2O_3 的含量增大时, 表面纤维致密性降低, 孔尺寸增大, 孔数量增多。当 Al_2O_3 与芳纶的质量比由1:2变为5:1时, 单位涂层厚度Gurley值由33 (s/100 cm³)/μm减小至10 (s/100 cm³)/μm (减小了69.7%), 透气度提升明显。当 Al_2O_3 与芳纶的质量比为1:2时, 热针刺面积由纯PE膜的6.22 mm²减小至0.36 mm², 相较于PE膜减小了94.21%, 与此同时, 130 °C下芳纶隔膜的热收缩率也相应减小, 表明使用芳纶涂覆PE膜能够提升PE膜在锂电池中使用过程中的安全性能。

关键词: 锂电池; 隔膜; 芳纶; 孔结构; 热针刺面积

中图分类号: TQ323.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0110-07

Preparation and properties of aramid coating separator for lithium battery

LIU Gaojun, BAI Yaozong, MA Pingchuan, GAO Feifei, DU Jingran, YAN Tingguo

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

Abstract : P-phenylenediamine and p-phenyldimethyl chloride were took as the monomers, *N*-methylpyrrolidone was employed as the solvent, while calcium chloride was served as a co-solvent, the para aramid polymer adhesive solution was synthesized under a nitrogen atmosphere. Aramid adhesive solution (solid content of 5%) and alumina (Al_2O_3) were added to *N*-methylpyrrolidone to obtain aramid coating solution by high speed dispersion, then the coating liquid was coated on the polyethylene porous substrate and the aramid coating separator for lithium ion battery was prepared by a phase inversion method. The incorporation of inorganic Al_2O_3 as a nucleating agent into the aramid fiber matrix facilitates heterogeneous nucleation, and reduces the free energy barrier required for pore formation, and enhances the probability of pore generation during phase separation. The results show that with constantly increasing of alumina content in aramid coating, the fiber compactness on the surface decreases, the pore size and number of pores increases. When the mass ratio of Al_2O_3 to aramid changes from 1:2 to 5:1, the Gurley value per unit coating thickness also gradually decreases from 33 (s/100 cm³)/μm to 10 (s/100 cm³)/μm (decreases by 69.7%), air permeability is improved significantly. When the mass ratio of Al_2O_3 to aramid is 1:2, the thermal nail penetration area of the aramid-coated separator decreases from 6.22 mm² in the pure PE separator to 0.36 mm², representing a reduction of 94.21% compared to that of the PE separator. Additionally, the thermal shrinkage rate of the aramid coating separator at 130 °C is also minimized, further indicating that the use of aramid for coating PE separator can improve the safety performance of PE separator during use in lithium batteries.

Keywords : lithium battery ; separator ; aramid ; pore structure ; thermal nail penetration area

近年来,我国出台了一系列政策用于支持新能源汽车产业的发展^[1-3]。发展新能源汽车,是我国从

汽车大国迈向汽车强国的必由之路,也是应对全球气候变化、推动产业绿色发展的战略举措^[3]。随着

基金项目: 中国建材集团攻关专项(2021YCJS02-03-04)

通信作者: 马平川, 硕士, 工程师, 主要研究方向为溶剂型聚合物涂覆隔膜及功能性聚酰亚胺薄膜

收稿日期: 2024-04-12

引用格式: 刘杲珺, 白耀宗, 马平川, 等. 锂电池用芳纶涂覆隔膜的制备及其性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6): 110-116.

LIU Gaojun, BAI Yaozong, MA Pingchuan, et al. Preparation and properties of aramid coating separator for lithium battery[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 110-116.

各国纷纷推出禁售燃油车时间表,汽车工业走到了动力能源的分水岭,动力电池市场需求将迎来高速增长。在“碳达峰、碳中和”的背景下,新能源汽车成为世界各国规划培育、发展的战略性新兴产业,新能源汽车的发展是国家能源安全战略的需要,新能源汽车产业已经成为我国“低碳经济”最重要的发力点及经济新的增长点之一^[4-7]。

目前,动力电池在大功率输出性能和安全性方面的需求对锂电池提出了重大挑战。大功率放电使电芯内部温度较高,并且在电池使用过程中如遇强外力撞击或者硬物刺穿等损伤会造成电池短路,电池内部的温度急速升高导致热失控^[8-10]。在这种情况下对电车隔膜的耐热性能和耐热蔓延性能均提出了更高的要求。目前市场上常见的聚乙烯(PE)或聚丙烯隔膜的耐热稳定性较差,一般情况下可通过在聚烯烃基材上单面或双面涂覆无机材料,在一定程度上改善热缩问题^[11]。但无机氧化物[如氧化铝(Al_2O_3)、勃姆石、氢氧化镁]等材料涂覆的隔膜面密度高,并且当隔膜受到的外界温度超过聚烯烃熔点时,涂层中非连续相的无机耐热物质很难保证隔膜的完整性,隔膜一旦出现热穿刺,破洞的位置会迅速扩大,导致电池正负极接触短路,造成安全事故^[12]。

芳纶作为特种工程材料的一种,具有优良的耐温性能、冲击性能、阻燃性能及耐化学腐蚀性等特殊性能。高端动力电池常选用芳纶作为涂覆层材料以制备耐高温、高吸液率的隔膜。芳纶涂覆隔膜与无机陶瓷涂覆隔膜不同,其具有双层微孔结构,底部的一层是聚烯烃的微孔膜,孔隙率一般为30%~50%,常用的聚烯烃材料为超高分子量聚乙烯,其主要作用是当电池温度接近或超过聚烯烃的熔点时,聚烯烃中的微孔会快速发生闭合,从而起到保护电池的作用;而涂覆层是一层较为致密的芳纶网状微孔膜,在基材失效后,仍然能在短时间内保证不破膜,大大降低电池热失控的几率。此外,应用芳纶涂覆隔膜,其吸液、保液性能和离子电导率都得到显著增强,在不影响安全的前提下,可以制造出更轻薄小巧的微型高容量电池。这种在高温下不变形的特点,可以降低微短路带来的容量损失,有效提升电池的循环性能和倍率性能^[13-16]。

芳纶涂覆隔膜表面成孔的方法主要包含模板法、相反转、静电纺丝等方法,其中相反转法是最常

用的一种方法^[17-18]。但是在芳纶涂覆液浸入纯水过程中,由于有机溶剂与水具有很好的亲和性,发生相转化时,有机溶剂向凝固浴中扩散速度远大于水向有机溶剂内部的扩散速度^[19]。当涂覆完成后的浆料直接浸入到纯水中,有机溶剂迅速扩散到水中,导致浆料表面高分子浓度进一步增大,使浓相聚合物迅速沉淀而形成了致密的皮层结构,产品透气效果较差、锂电池内阻增高,同时产品批次稳定性也难以得到有效保证^[19-21]。

在聚合物中掺杂无机颗粒能够提高聚合物本身的整体性能。一方面,将无机颗粒掺杂到高分子聚合物中,能够降低聚合物的结晶度,从而提升聚合物在锂离子电池使用过程中的离子迁移率;另一方面,无机颗粒与聚合物相比具有更高的硬度及热稳定性,聚合物中掺杂无机颗粒可以提高复合隔膜的热稳定性和强度,且可抑制涂层表面钝化层的形成。此外,根据经典的成核理论,在芳纶基体中加入成核剂无机 Al_2O_3 后,能够促进异相成核现象的发生^[22]。气孔核在液-固两相界面处同时形成,孔核附近的活化能垒得到显著降低,分相过程中的成核率明显增长,降低了芳纶分相过程涂层中孔的尺寸和孔尺寸分布的离散性,增加了孔隙率。成孔过程中,当 Al_2O_3 在芳纶聚合物中添加量较低时,聚合物的自由体积增加,体系中势能的减少,降低了气孔成核所需克服的自由能垒,从而发生均相成核^[22-23]。纳米 Al_2O_3 具有尺寸小、比表面积大等特点,添加相同量的 Al_2O_3 粉,当使用纳米 Al_2O_3 时,聚合物中的成核点更多,涂层内部孔更加均匀,更容易形成轻量化的涂层。

笔者以对苯二胺和对苯二甲酰氯为芳纶聚合物单体、氯化钙为助剂在 N -甲基吡咯烷酮(NMP)中制备芳纶聚合物胶液。引入无机纳米 Al_2O_3 ,获得芳纶涂覆液。随后涂覆在PE基膜上,经相反转的方法获得芳纶涂覆隔膜。系统研究了涂层中芳纶与 Al_2O_3 的比值对芳纶涂覆锂电池隔膜耐热性、透气度等性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对苯二胺:纯度>99.5%,内蒙古凯立帝化工有限公司;

对苯二甲酰氯:纯度>99.5%,宁夏丰华生物科技有限公司;

Al_2O_3 :平均粒径(D_{50}) $<1\ \mu\text{m}$,江苏连连化学股份有限公司;

氯化钙:分析纯,使用前 $110\ ^\circ\text{C}$ 干燥处理,西陇科学股份有限公司;

氧化钙:分析纯,天津欣泰怡科技有限公司;

NMP:国药集团化学试剂有限公司,使用前经 CaH_2 干燥处理,减压蒸馏;

PE多孔基材:孔隙率为35%~45%、孔径为60~80 nm,自制;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器及设备

测厚仪:C1216-M,德国Mahr(马尔)公司;

透气仪:EG01-55-1MR,日本旭精工株式会社;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Vertex 70,德国Bruker公司;

毛细管黏度计:全自动黏度测量系统-IVS800,四川中旺科技有限公司;

分析电子天平:ME204E/02,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

烘箱:DGH-9053A,上海一恒科学仪器有限公司;

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

热针刺测试仪:针头直径 $0.1\ \text{mm}$,温度范围 $25\sim 900\ ^\circ\text{C}$,自制;

涂布机:中材锂膜有限公司内部量产线。

1.3 试样制备

芳纶聚合液的制备:在200 kg的反应釜中加入84 kg的NMP溶剂和5.45 kg的无水氯化钙,氮气气氛下升温至 $50\ ^\circ\text{C}$,搅拌4 h使氯化钙完全溶解,随后加入2.658 kg的对苯二胺,继续搅拌至固体完全溶解。使用冷冻水,将溶液的温度降低至 $(10\pm 0.5)\ ^\circ\text{C}$,分批多次缓慢地加入4.940 kg的对苯二甲酰氯,得到对位芳纶聚合液。加入氧化钙调节胶液的酸碱度,进一步用NMP稀释,得到固含量为5%的对位芳纶聚合液,测试物料旋转黏度为 $69\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

芳纶涂覆液的制备:将80 kg的固含量为5%的芳纶聚合液加入到双行星搅拌机中,分3次加入一定质量的 Al_2O_3 ,搅拌30 min后再加入80 kg的NMP,继续搅拌90 min,使浆料分散混合均匀,得到黏度为 $9\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 的浆料,经300目滤网过滤得到芳纶涂覆液。

芳纶涂覆膜的制备:使用涂布机将上述制备的涂覆液均匀涂覆到PE多孔基材上,使用浸渍相反转的方法,经过凝固浴固化、去离子水水洗、烘干干燥得到芳纶涂覆隔膜,芳纶涂覆隔膜工艺路线见图1。芳纶聚合物与 Al_2O_3 的质量比分别为2:1,1:1,1:2,1:3,1:4和1:5,制备样品分别命名为AM1,AM2,AM3,AM4,AM5,AM6。

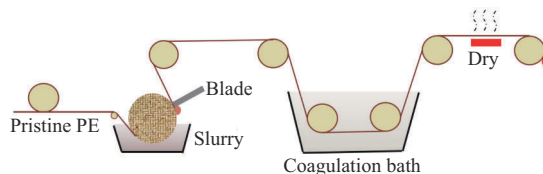


图1 芳纶涂覆隔膜工艺路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of aramid coating separator process route

1.4 测试与表征

特性对数黏度采用毛细管黏度计测试,浓度 $0.5\ \text{g/dL}$,溶剂NMP,温度 $25\ ^\circ\text{C}$ 。

FTIR表征参考GB/T 6040-2019进行,测试用芳纶样品为薄膜状态,可通过将芳纶聚合物涂覆在玻璃板上, $200\ ^\circ\text{C}$ 减压除去溶剂得到芳纶薄膜。

厚度参考GB/T 6672-2001进行测试。

透气度参考JISP 8117-2009进行测试。

热收缩率参考GB/T 12027-2004进行测试,测试温度为 $130\ ^\circ\text{C}$,测试时间为1 h。

热针刺面积测试:将直径为 $0.1\ \text{mm}$ 的烙铁加热到 $600\ ^\circ\text{C}$,温度稳定60 s后,将烙铁垂直刺向隔膜,保持静止20 s,然后沿竖直方向将烙铁移走,并利用影像仪测量刺穿孔区域的面积,此面积即为热针刺面积。

SEM表征:在SEM样品台上粘合适尺寸(约 $3\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}$)的导电胶,随后将尺寸约为 $1\ \text{mm}\times 1\ \text{mm}$ 芳纶涂覆隔膜平铺在导电胶上;使用洗耳球将隔膜与导电胶初步贴合,经减压处理,使隔膜与导电胶进一步贴合紧密;喷金处理后在SEM中测试样品表面和截面的微观结构,测试过程中使用的电压为1 kV。

2 结果与讨论

2.1 特性对数黏度

将实验制备的对位芳纶胶液配制成浓度为 $0.5\ \text{g/dL}$ 的NMP溶液。在 $25\ ^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中,使用毛细管黏度计测试上述实验过程制备的芳纶聚合液的特性对数黏度,特性对数黏度为 $1.3\sim 1.5\ \text{dL/g}$ 。根据Adrova经验公式计算分子量,对位芳纶聚合液的

分子量在5 000~8 000范围内。

2.2 结构分析

采用FTIR对制备的芳纶聚合物结构进行表征,如图2所示。图2中 $3\,376\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应— NH_2 伸缩振动特征吸收峰; $1\,641, 1\,541\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰分别为— $\text{C}=\text{O}$ (CONH)的伸缩振动酰胺I、— $\text{C}-\text{NH}$ 弯曲振动酰胺II;而 $1\,402, 1\,314\text{ cm}^{-1}$ 分别对应— $\text{C}=\text{O}$ 非对称伸缩振动、酰胺 $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ 变形耦合振动。以上表明芳纶聚合物制备成功。

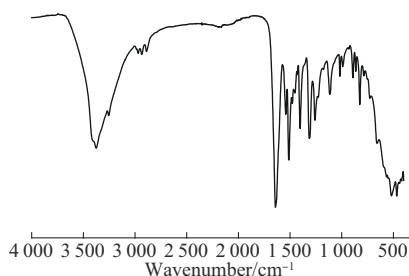


图2 芳纶聚合物的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of aramid polymer

2.3 微观形貌分析

图3为PE隔膜和样品AM1, AM3, AM4, AM6隔膜表面的SEM照片。从AM1中可以看出,当 Al_2O_3 添加量比较少时,涂层表面几乎未发现 Al_2O_3 颗粒,芳纶纤维堆积较为紧密,孔的数量较少;随着 Al_2O_3 含量增多(AM3, AM4),芳纶纤维直径变小,孔

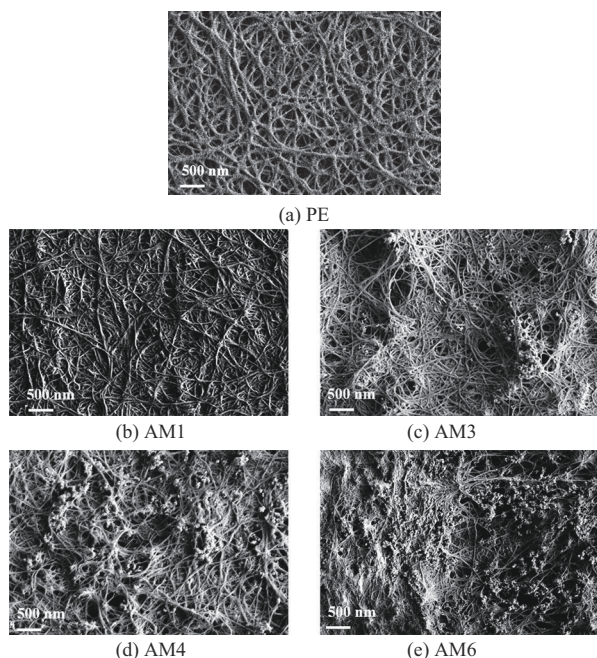


图3 PE隔膜和4种芳纶涂覆隔膜表面的SEM照片

Fig. 3 Surface SEM photos of PE separator and four kinds of aramid coating separator

数量增多,堆积逐渐变得疏松;进一步提升 Al_2O_3 的含量(AM6),涂层表面出现更多的 Al_2O_3 团聚体,主要原因是纳米 Al_2O_3 表面能较高,随着 Al_2O_3 含量增加,浆料中的 Al_2O_3 更容易通过团聚来降低其表面能。对比4组样品发现,随着 Al_2O_3 含量的增加,表面纤维致密性降低,孔尺寸增大,孔数量增多,这主要是由于芳纶基体中加入的纳米 Al_2O_3 能够促进异相成核,气孔核在两相界面处同时形成,活化能垒显著降低,成核率明显增长。

图4为PE隔膜和样品AM1, AM3, AM4, AM6隔膜截面的SEM图片。从图4可以看出,隔膜截面孔的尺寸随 Al_2O_3 含量逐渐增多,当 Al_2O_3 与芳纶质量比为5:1时,涂层内部出现较多的狭长孔。狭长孔的存在使得锂离子在隔膜中分散不均匀,离子数量多的地方易发生锂枝晶,无法确保电池的安全使用。此外,从图4还可以看出,随着 Al_2O_3 含量的增多,涂层内部的孔隙率呈现先增大后减小的趋势,主要原因为 Al_2O_3 含量较低时,其在涂层中主要起到成孔剂的作用,有利于成孔;当进一步增加 Al_2O_3 含量, Al_2O_3 团聚现象加剧,无法在芳纶中分散均匀,进而影响涂层中孔的数量。

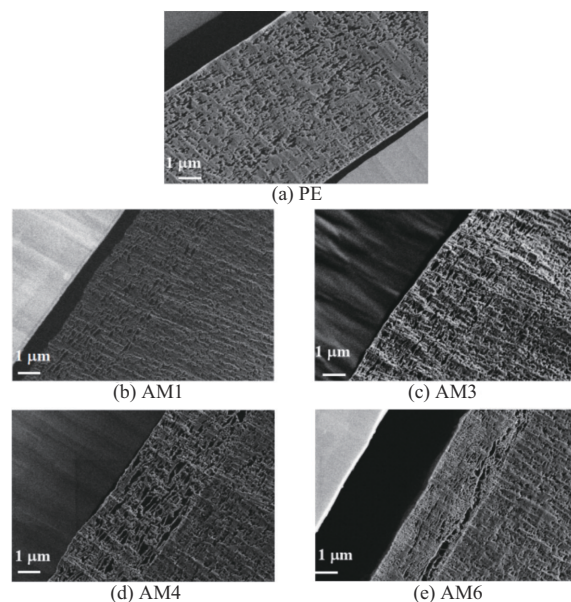


图4 PE隔膜和4种芳纶涂覆隔膜截面的SEM照片

Fig. 4 Section SEM photos of PE separator and four kinds of aramid coating separator

2.4 透气性能分析

透气度是表征电池端离子在隔膜中通过的直观方法之一。透气度与隔膜中孔的尺寸、孔径分布以及孔隙率存在着密切的关系,一般用Gurley值(指

一定体积的空气通过特定面积的隔膜需要的时间)表示。隔膜的透气度越小,对应 Gurley 值越大。不同芳纶涂覆隔膜样品 Gurley 值随芳纶与 Al_2O_3 质量比的变化如图 5 所示。从图 5 可以看到,随着 Al_2O_3 含量的增加芳纶涂覆隔膜样品的 Gurley 值逐渐降低,即透气度逐渐变大。从涂层的透气度来看,单位涂层厚度 Gurley 值也随 Al_2O_3 含量的变化由 $33 \text{ (s/100 cm}^3\text{)/}\mu\text{m}$ 逐渐减小至 $10 \text{ (s/100 cm}^3\text{)/}\mu\text{m}$,单位涂层厚度 Gurley 值降低了 69.7%。上述结果进一步表明,涂层中 Al_2O_3 的含量增加能够改善涂层的微观结构,消除涂层表面的致密涂层,增强锂离子在隔膜中的通透能力。

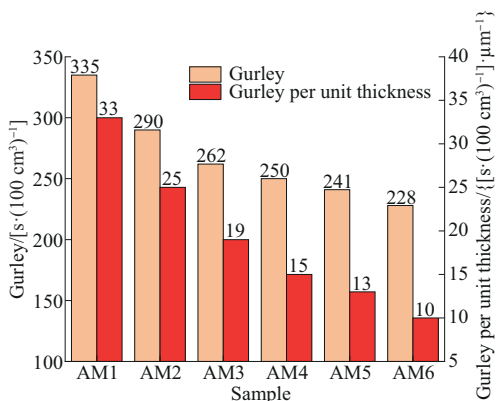


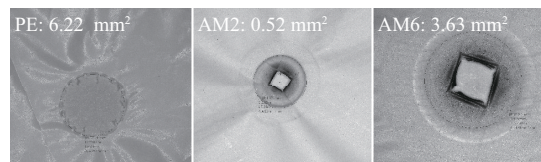
图 5 不同芳纶涂覆隔膜的 Gurley 值

Fig. 5 Gurley of different aramid coating separators

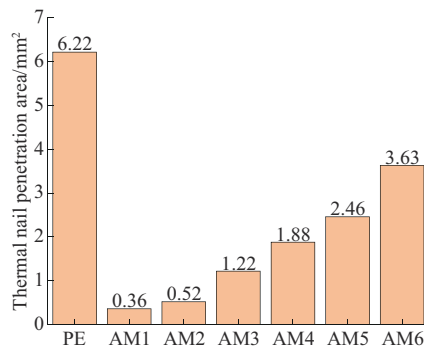
2.5 耐热蔓延性分析

锂电池在受到外部异物的刺穿或内部锂枝晶刺穿隔膜的情况下,会导致锂电池内部短接,进一步造成电池的持续热失控,极端状况下引发燃烧爆炸,这对隔膜的耐热蔓延性能提出了更高的要求^[24]。现阶段常用热针刺面积来表征隔膜产品的热蔓延性能。目前常用来测试热针刺面积的温度一般为 600°C ,由于普通 PE 膜熔点较低, 300°C 即可分解,而对位芳纶的分解温度在 560°C 以上,且对位芳纶的极限氧指数较高 ($>25\%$),芳纶涂层的存在可抑制 PE 涂层向外蔓延^[25]。图 6 为 PE 隔膜和不同芳纶涂覆隔膜样品在 600°C 下的热针刺测试实物图及面积变化。从图 6 面积变化可以看出,未进行芳纶涂覆的 PE 隔膜热针刺面积为 6.22 mm^2 ,而经过芳纶涂覆,热针刺面积直接降低至 0.36 mm^2 ,减少了 94.21%。但是,进一步增加 Al_2O_3 在涂层中的含量,样品热针刺面积反而逐渐增加。从芳纶涂覆隔膜样品截面微观结构可以看出,随着 Al_2O_3 含量的增加,截面中的狭长指状孔数量逐渐增多,尺寸逐渐

增大,同时 Al_2O_3 堆积团聚区域范围变大,涂层中的芳纶纤维分布更加不均匀,阻燃效果变差,因此涂覆样品的热针刺面积变大。



(a) Physical photos



(b) Area changes

图 6 PE 隔膜和芳纶涂覆隔膜的热针刺测试实物图及面积变化

Fig. 6 Physical photos and area changes of thermal nail penetration tests for PE separator and aramid coating separators

2.6 热性能分析

图 7 为不同隔膜样品在 130°C 下热处理 1 h 后的热收缩率对比。从图 7 可以看出,纯 PE 膜在 130°C 处理 1 h,其机械运行方向(MD)和横向(TD)方向的热收缩率分别为 18.5% 和 12.2%,这主要由 PE 膜的熔点较低(135°C)引起的。在 PE 膜上涂覆一层芳纶聚合物,当 Al_2O_3 与芳纶质量比为 1:2 时,AM1 样品 MD 和 TD 方向的热收缩率只有 1.8% 和 1.1%,这主要与芳纶聚合物具有更高的熔点有关。与隔膜热针刺面积类似,随着 Al_2O_3 添加量的增加,样品的热收缩率逐渐增大,当 Al_2O_3 与芳纶质量比为 5:1

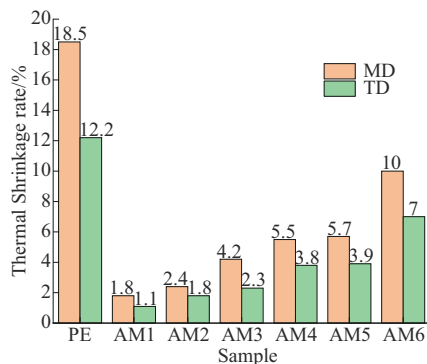


图 7 PE 隔膜和芳纶涂覆隔膜的热收缩率

Fig. 7 Thermal shrinkage rate of PE separator and aramid coating separators

时,AM6样品MD和TD方向的热收缩率反而增加到10.0%和7.0%。产生这种现象的主要原因是涂层中的 Al_2O_3 是镶嵌到芳纶的网络结构中,无法形成紧密的连续相,难以像普通的水系 Al_2O_3 涂覆隔膜在受热过程中为基膜提供支撑作用,同时涂层中芳纶占比减小,狭长孔增加,受热过程中样品收缩严重。

3 结论

(1)使用相转换法制备了芳纶涂覆隔膜,在芳纶中引入纳米 Al_2O_3 能够改善涂层的微观结构,但 Al_2O_3 含量过高,涂层内部反而出现狭长孔,不利于隔膜的安全使用。

(2)随着 Al_2O_3 含量增加,隔膜透气值透气度变大,涂层单位厚度Gurley值最高下降了69.7%。

(3)与PE隔膜相比,芳纶涂覆隔膜具有更好的耐热性,当 Al_2O_3 与芳纶质量比为1:2时,热针刺面积由纯PE膜的 6.22 mm^2 减小至 0.36 mm^2 ,与此同时,130℃下芳纶隔膜的热收缩率也相应降低。

参考文献

- [1] 周枕戈,庄贵阳.碳达峰与碳中和行动的经济激励与策略选择[J]. 企业经济, 2023, 42(5):62-70.
ZHOU Zheng, ZHUANG Guiyang. Economic incentives and strategic choices for action of carbon peaking and carbon neutrality[J]. Enterprise Economy, 2023, 42(5):62-70.
- [2] 王传毅,石中英.建设高质量教育体系的着眼点和着力点[J]. 清华大学教育研究, 2022, 43(2):37-39.
WANG Chuanyi, SHI Zhongying. The starting point and focus of the construction of high-quality education system[J]. Tsinghua Journal of Education, 2022, 43(2):37-39.
- [3] 臧金环,李春玲.《新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)》调整解读[J]. 汽车工艺师, 2021(1):32-34.
ZANG Jinhuan, Li Chunling. Adjustment and interpretation of new energy vehicle industry development plan(2021-2035) [J]. Auto Manufacturing Engineer, 2021(1):32-34.
- [4] 周菊.中国禁售燃油车时间表出炉 2050年燃油车应全面退出[J]. 商业文化, 2019(18):79-81.
ZHOU Ju. China has announced a timetable for a ban on the sale of fuel cars by 2050[J]. Business Culture, 2019(18):79-81.
- [5] 莫苗苗.低碳经济下新能源汽车的发展研究[J]. 时代汽车, 2023(20):130-132.
MO Miaomiao. Research on the development of new energy vehicles under the low-carbon economy[J]. Auto Time, 2023(20):130-132.
- [6] 高变,丁子懂,陈伟,等.新能源汽车产业国际竞争力分析[J]. 现代管理, 2024, 14(1):14-23.
GAO Luan, DING Zidong, CHEN Wei, et al. Analysis of international competitiveness of new energy vehicle industry[J]. Modern Management, 2024, 14(1):14-23.
- [7] 宋睿.探析各国发布禁售燃油车时间表对中国的影响[J]. 可持续发展, 2018, 8(2):121-126.
SONG Rui. Exploring the impact of various countries' timetable for the ban on the sales of fuel vehicles on China[J]. Advanced Energy and Sustainability Research, 2018, 8(2):121-126.
- [8] 黄高锋.锂电池的热失控与安全性研究[J]. 中国高科技, 2023(11):79-81.
HUANG Gaofeng. Thermal runaway and safety of lithium battery [J]. China High-Tech, 2023(11):79-81.
- [9] 钱宇清,左付山,叶健,等.锂离子电池热失控机理分析及控制方法研究[J]. 电源技术, 2022, 46(11):1 227-1 232.
QIAN Yuqing, ZUO Fushan, YE Jian, et al. Analysis of thermal runaway mechanism of lithium-ion battery and research on control method[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2022, 46(11):1 227-1 232.
- [10] 何骁龙,石晓龙,王子阳,等.过充、过热及其共同作用下车用三元锂离子电池热失控特性[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(1): 218-226.
HE Xiaolong, SHI Xiaolong, WANG Ziyang, et al. Experimental study on thermal runaway characteristics of vehicle NCM lithium-ion batteries under overcharge, overheating, and their combined effects[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(1): 218-226.
- [11] 康乐,李东红,张岩岩.锂离子电池陶瓷隔膜材料研究进展[J]. 轻金属, 2022(9):53-58.
KANG Le, LI Donghong, ZHANG Yanyan. Research progress on ceramic separator materials for lithium ion batteries[J]. Light Metals, 2022(9):53-58.
- [12] 李论,白耀宗,高飞飞,等.一种耐热针刺芳纶涂覆隔膜及其制备方法和电池:CN115064838A[P]. 2022-09-16.
LI Lun, BAI Yaozong, GAO Feifei, et al. Heat-resistant needled aramid fiber coated diaphragm, preparation method thereof and battery:CN115064838A[P]. 2022-09-16.
- [13] 庞瑞雪,杨斌,张美云,等.新一代芳纶纤维基电池隔膜研究进展及展望[J]. 中国造纸, 2023, 42(10):105-117.
PANG Ruixue, YANG Bin, ZHANG Meiyun, et al. Progress and prospect of advanced aramid fiber-based separators for lithium-ion batteries[J]. China Pulp & Paper, 2023, 42(10):105-117.
- [14] 王歆怡,罗诗雨,樊嘉乐,等.高强度芳纶纳米纤维隔膜在高温锂电池中的研究[J]. 山东化工, 2023, 52(9):30-33.
WANG Xinyi, LUO Shiyu, FAN Jiale, et al. Study on high strength aramid nano fiber separator in high temperature lithium battery[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(9):30-33.
- [15] 娄永钢,吴大勇,蔡博然,等.芳纶-固态离子导体复合隔膜的制备与性能[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(10):3 112-3 122.
LOU Yonggang, WU Dayong, CAI Boran, et al. Study on preparation and performance of poly(m-phenylene isophthalamide)/solid-state ionic conductor composite membrane[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(10):3 112-3 122.

- [16] 李金宝,黎金桂,修慧娟,等. ZnO/CNFs 锂硫电池隔膜的制备及其电化学性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2022, 40(1):13-18.
LI Jinbao, LI Jingui, XIU Huijuan, et al. Study on preparation and electrochemical performance of ZnO/CNFs lithium-sulfur battery separator[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2022, 40(1):13-18.
- [17] 朱欢欢,牛铭康,黄桂明,等. 聚芳酰胺多孔膜的制备及其介电性能研究[J]. 北京理工大学学报, 2021, 41(10):1 114-1 119.
ZHU Huanhuan, NIU Mingkang, HUANG Guiming, et al. Preparation of porous aromatic polyamide membranes and their dielectric properties[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2021, 41(10):1 114-1 119.
- [18] LIN D J, CHANG C L, CHEN T C, et al. On the structure of porous poly(vinylidene fluoride) membrane prepared by phase inversion from water-NMP-PVDF system[J]. Tamkang Journal of Science and Engineering, 2002, 5(2):95-98.
- [19] 何濂远,李京龙,闫鸿琛,等. 聚对苯二甲酰对苯二胺锂离子电池隔膜材料研究进展[J]. 液晶与显示, 2018, 33(12):973-981.
HE Lianyuan, LI Jinglong, YAN Hongchen, et al. Recent progress of poly(p-phenylene terephthalamide) separator for lithium ion battery[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2018, 33(12):973-981.
- [20] JUNG A, LEE M J, LEE S W, et al. Phase separation-controlled assembly of hierarchically porous aramid nanofiber films for high-speed lithium - metal batteries[J]. Small, 2022, 18(52). DOI: 10.1002/smll.202270282.
- [21] 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[J]. 杭州:浙江大学, 2005.
CAO Jianhua. Study on the relationship between preparation, structure and properties of polymer electrolyte porous membranes for lithium ion rechargeable battery[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [22] 余海涛,雷雅杰,王宪忠,等. 微孔发泡塑料中成核剂的研究[J]. 中国塑料, 2015, 29(7):72-79.
YU Haitao, LEI Yajie, WANG Xianzhong, et al. Research progress in nucleating agents for plastics microcellular foams[J]. China Plastics, 2015, 29(7):72-79.
- [23] 韩云,林有希. 微孔发泡的气泡成核理论研究现状[J]. 塑料科技, 2013, 41(1):110-115.
HAN Yun, LIN Youxi. Research Status on Bubble Nucleation Theory in Microcellular Foam[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(1):110-115.
- [24] 李论,刘杲珺,高飞飞,等. 一种高耐热杂环芳纶涂覆隔膜及其制备方法:CN114464952A[P]. 2022-01-30.
LI Lun, LIU Gaojun, GAO Feifei, et al. High-heat-resistance heterocyclic aramid fiber coating diaphragm and preparation method thereof:CN114464952A[P]. 2022-01-30.
- [25] 朱红宝,杜秋萍,徐先林,等. 多级微纳米纤维隔热材料的制备及其热防护性能[J]. 纺织高校基础科学学报, 2023, 36(5): 9-15.
ZHU Hongbao, DU Qiuping, XU Xianlin, et al. Preparation of hierarchical micro and nano fiber insulation materials and their thermal protection properties[J]. Basic Sciences Journal of Textile Universities, 2023, 36(5):9-15.