

doi: 10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.023

聚合物锂离子电池隔膜的研究进展

王晓^{1,2}, 蔡戩^{1,2}, 盛德星^{1,2}

(1. 工业和信息化部电子第五研究所, 广州 511370; 2. 广州赛宝认证中心服务有限公司, 广州 511370)

摘要: 近些年来, 随着便携式电子产品的普及和对新能源需求的增长, 锂离子电池因其能量密度高、寿命长、自放电率低等优点而受到广泛关注。然而, 锂离子电池隔膜作为锂电池的重要组件, 在材料创新、制备工艺、性能优化等方面仍然存在挑战, 因此, 开发新型聚合物锂离子电池隔膜技术成为未来潜在的重要课题之一。介绍了纤维素、纳米复合等手段用于开发新型聚合物隔膜材料, 综述了先进的隔膜制造技术如静电纺丝、真空抽滤、表面涂覆、层层自组装等方法的最新研究进展, 揭示了隔膜微观结构的调控以提高锂离子在隔膜中的传输效率, 并阐述了锂离子电池热管理系统的特点。最后, 总结了聚合物锂离子电池隔膜在新能源领域所面临的挑战, 并展望了其未来的发展前景。

关键词: 聚合物; 锂离子电池; 隔膜; 进展

中图分类号: TB383.2, TM911, TQ152 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2024)11-0154-11

Recent advances in polymerized lithium-ion battery separators

WANG Xiao^{1,2}, CAI Jian^{1,2}, SHENG Dexing^{1,2}

(1. The 5th Electronics Research Institute of MIIT, Guangzhou 511370, China; 2. CEPREI Certification Body, Guangzhou 511370, China)

Abstract: In recent years, with the popularization of portable electronic devices and the increasing demand for renewable energy, lithium-ion batteries have attracted widespread attention due to their advantages of high energy density, long lifetime, and low self-discharge rate. However, lithium-ion battery separator, as an essential component of lithium batteries, is still challenging in terms of material innovation, fabrication techniques, performance enhancement, etc. Therefore, the development of novel polymerized lithium-ion battery separator technology has become one of the potentially important issues in the future. Cellulose, nano-compositing for the development of novel polymeric separator materials were introduced, the latest research progress of advanced separator fabrication techniques such as electrospinning, vacuum filtration method, surface coating method, layer-by-layer self-assembly method was reviewed, the modulation of separator microstructures to improve lithium-ion transport efficiency in the separator was revealed, and the characteristics of lithium-ion battery thermal management system were described. Finally, the challenges of polymeric lithium-ion battery separators in the field of new energy were summarized, and their future development prospects were foreseen.

Keywords: polymer; lithium-ion battery; separator; progress

随着全球能源结构的转型和清洁能源技术的飞速发展, 锂离子电池作为一种高效、清洁的储能解决方案, 已经引起了广泛关注^[1-3]。作为锂离子电池的核心组成部分, 隔膜不仅承担着隔离正负极、防止短路的基本功能, 而且其性能直接影响到电池的能量密度、功率密度、循环稳定性和安全性^[4]。因此, 对聚合物锂离子电池隔膜的研究一直是电池材料科学领域的热点和前沿课题^[5]。

聚合物锂离子电池隔膜虽然不参与电化学反应, 但可以

作为两级之间的物理屏障, 并提供离子输送通道^[6]。因其独特的力学性能和热性能, 可以在极端条件下保持尺寸效应, 防止隔膜破裂, 从而引发电池短路^[7]。另外, 隔膜的孔隙结构为离子传输提供路径, 保障电池正常工作^[8]。因此, 隔膜材料对电池电化学性能和安全性能起着关键作用。目前, 隔膜材料主要是聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃类物质, 但聚烯烃基隔膜的孔隙率不高, 热稳定性差, 对极性液体电解质的润湿性差, 易造成锂离子电池高电阻、低能量密度等问题^[9-11]。

通信作者: 王晓, 理学博士, 工程师, 研究方向为高分子材料及其功能化应用

收稿日期: 2024-09-07

引用格式: 王晓, 蔡戩, 盛德星. 聚合物锂离子电池隔膜的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 154-164.

WANG Xiao, CAI Jian, SHENG Dexing. Recent advances in polymerized lithium-ion battery separators[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 154-164.

随着制造工艺的进步,改性聚烯烃隔膜^[4]、非织造布隔膜^[12]以及纤维素基隔膜^[13-14]不断被研究学者和相关企业进一步开发,对电池隔膜的发展及其在新能源领域的应用具有十分重要的意义。

聚合物锂离子电池隔膜因其独特的化学可调节性^[15]、热力学^[16]、微纳结构^[17]和尺寸效应^[18]等特性而备受关注。科研人员通过化学改性^[19]、纳米复合材料设计^[20]、功能化修饰^[21]等手段,成功开发了一系列具有优异性能的新型隔膜材料。同时,为了满足不同应用场景的需求,如电动汽车^[22]、能源存储^[23]、便携式电子设备^[24]等,隔膜材料的研究也呈现出多样化和个性化的趋势。

笔者全面回顾了聚合物锂离子电池隔膜的研究进展,介绍了聚合物锂离子电池隔膜材料的功能化设计,揭示了新型聚合物锂离子电池隔膜的制造策略,对聚合物锂离子电池隔膜的微观结构调控进行了评价。最后,讨论了聚合物锂离子电池隔膜在新能源领域所面临的挑战和未来的发展方向,并探讨了其潜在的应用领域。

1 新型聚合物锂离子电池隔膜材料

1.1 纤维素基隔膜材料

目前,应用最广泛的隔膜是聚烯烃膜。但聚烯烃材料的电解质润湿性差、热稳定性差、原料不可降解等缺点限制了其在锂离子电池领域的发展^[25]。由于其优异的性能,纤维素及其衍生物在储能领域得到了广泛的应用^[26-27]。Hu等^[28]采用NaOH/尿素/硫脲溶解体系和非溶剂诱导相分离法制备了再生纤维素(RC)隔膜(图1)。结果表明,纤维素的聚合度(DP)对RC隔膜的力学性能、孔径分布和电化学特性的影响

显著。适当增加DP可以提高隔膜的力学强度、孔隙率和离子电导率。DP为599的RC隔膜性能最佳,其孔隙率为56.1%,平均孔径为305 nm,电解质吸收率为339%,拉伸强度为38.3 MPa,离子电导率为1.88 mS/cm。此外,Yang等^[29]采用纤维素基隔膜(CP)与聚碳酸丙烯酯(PPC)浸泡固化的方法制备了纤维素基复合隔膜(CP@PPC)。在PPC的帮助下,CP@PPC隔膜能够在高电压(高达4.95 V)下稳定地运行电池。CP@PPC中的“跳孔”离子传输机制开辟了额外的离子迁移路径,导致离子迁移数高(0.613)。在某些情况下,隔膜还可以承受折叠、弯曲和极端温度。Lyu等^[7]报道了一种通过简易过滤工艺,制备纤维素纳米原纤维(CNFs)增强纯纤维素纸(CCP)作为锂电池隔膜。纳米CNFs在优化CCP的孔径和增强CCP的力学强度方面发挥了重要作用,添加20% CNFs的CCP的拉伸强度比商用纤维素隔膜高227%。此外,由于CCP隔膜与电解质之间的多重协同作用,与使用纤维素隔膜(52%)和聚丙烯隔膜(84%)的电池相比,使用CCP隔膜组装的锂钴氧化物/锂金属电池具有更好的循环性能和工作稳定性(100次循环后容量保持率为91%)。Wang等^[30]以棉浆为原料,通过非溶剂诱导相分离的策略制造了一种再生纤维素隔膜(RCS)。纤维素碱/尿素/水溶剂体系形成纳米孔结构的关键因素是非溶剂对体系的溶解性。这种纳米多孔再生纤维素隔膜具有独特的力学性能,同时展示出比商用隔膜Celgard@2325更加优异的电化学特性。与聚烯烃相比,纤维素是一种丰富、环保、可再生的生物材料,它具备出色的润湿性和热力学特性,在锂电池领域具有良好的应用前景^[31-33]。

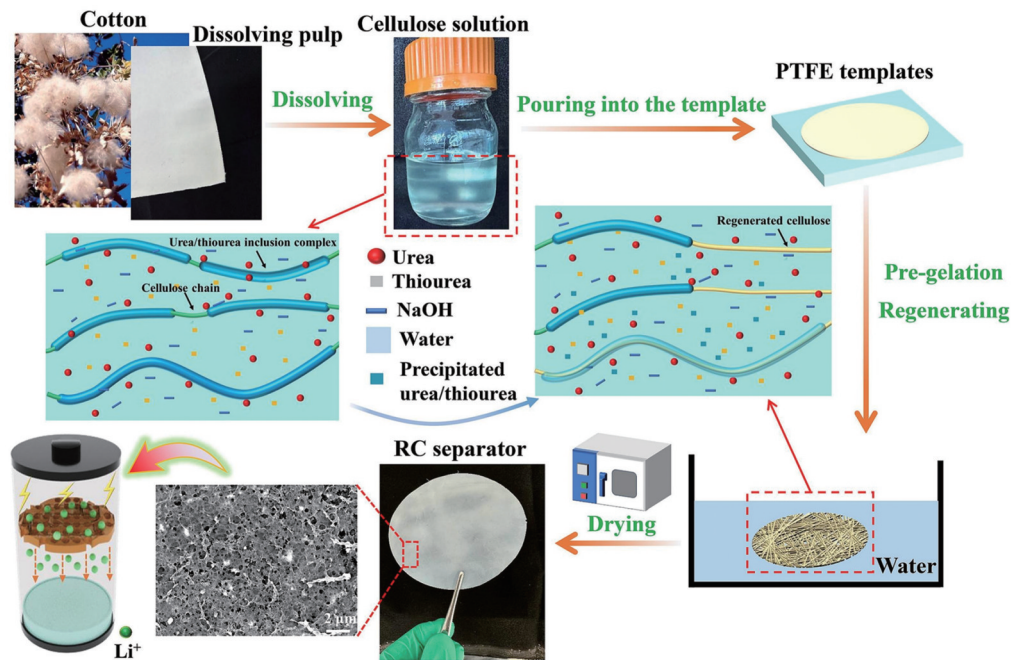


图1 再生纤维素基隔膜制造工艺示意图^[28]

Fig. 1 Schematic of fabrication process of regenerated cellulose separators^[28]

1.2 纳米复合增强体隔膜材料

另外,复合材料因其独特的特性,如易于制造、高力学性能以及出色的热稳定性等,为隔膜基体或增强材料提供了新的选择^[34]。特别是,纳米复合材料在这一方面具有显著的优势,已广泛应用于电分析、储能、超级电容器、汽车等领域^[35-36]。为解决聚烯烃隔膜孔隙率低、电解质润湿性差和力学性能低的问题,Dou等^[37]以甲基丙烯酸木质素(LMA)为交联剂,制备了2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)-聚乙烯醇(PVA)复合交联水凝胶纳米纤维,用于锂离子电池隔膜(图2a)。首先,合成了甲基丙烯酸缩水甘油酯,随后,采用不同LMA组分的电纺丝制备交联水凝胶纳米纤维膜(PVA/AMPS-LMA),通过自由基共聚和酯化反应进行聚合。PVA/AMPS-LMA隔膜表现出24.9 MPa的高力学强度,优异的热稳定性(170 °C无收缩),高孔隙率(84.3%)和电解质吸收率(661.4%)。它还表现出优异的离子电导率(2.75 mS/cm)和显著的锂离子转移数($t_{Li^+} = 0.717$)。热失控和热传播深刻影响着电池的安全性能,隔膜的热收缩是影响电池安全的一个显

著特性^[38]。Miao等^[39]通过分子间多个氢键的非共价交联,制备了新型PVA/纤维素复合膜(P-CMs),并将其用作锂电池隔膜,相分离产生的三维网状多孔结构更适合Li⁺运输。通过测量热处理前后的面积变化来评估P-CMs和Celgard隔膜的尺寸热稳定性。在300 °C下热处理30 min后,P-CMs的面积变化基本忽略不计(图2b),而Celgard分离器的尺寸在130 °C时开始起皱纹,在180 °C时完全熔化。Yue等^[40]利用原位牙釉质矿化工程和热处理,开发出大面积、三维交错羟基磷灰石纳米片阵列增强PE纳米复合材料隔膜,具有强大的力学性能和优异的抗热收缩性能。具体来说,120 °C加热的纳米复合材料具有优异的断裂应力、434.4 MJ/m³的超高韧性,明显高于商用聚乙烯(PE)隔膜,远远超过已有的陶瓷改性PE隔膜。在180 °C的加热温度下,纳米复合材料的伸长率可达到惊人的 $\approx 2456.4\%$ 而不发生断裂。有限元模拟表明,有机-无机界面的高效能量耗散和机械互锁、相互支持的杂化微观结构的共同作用,使材料的力学和热稳定性得到了显著提高。

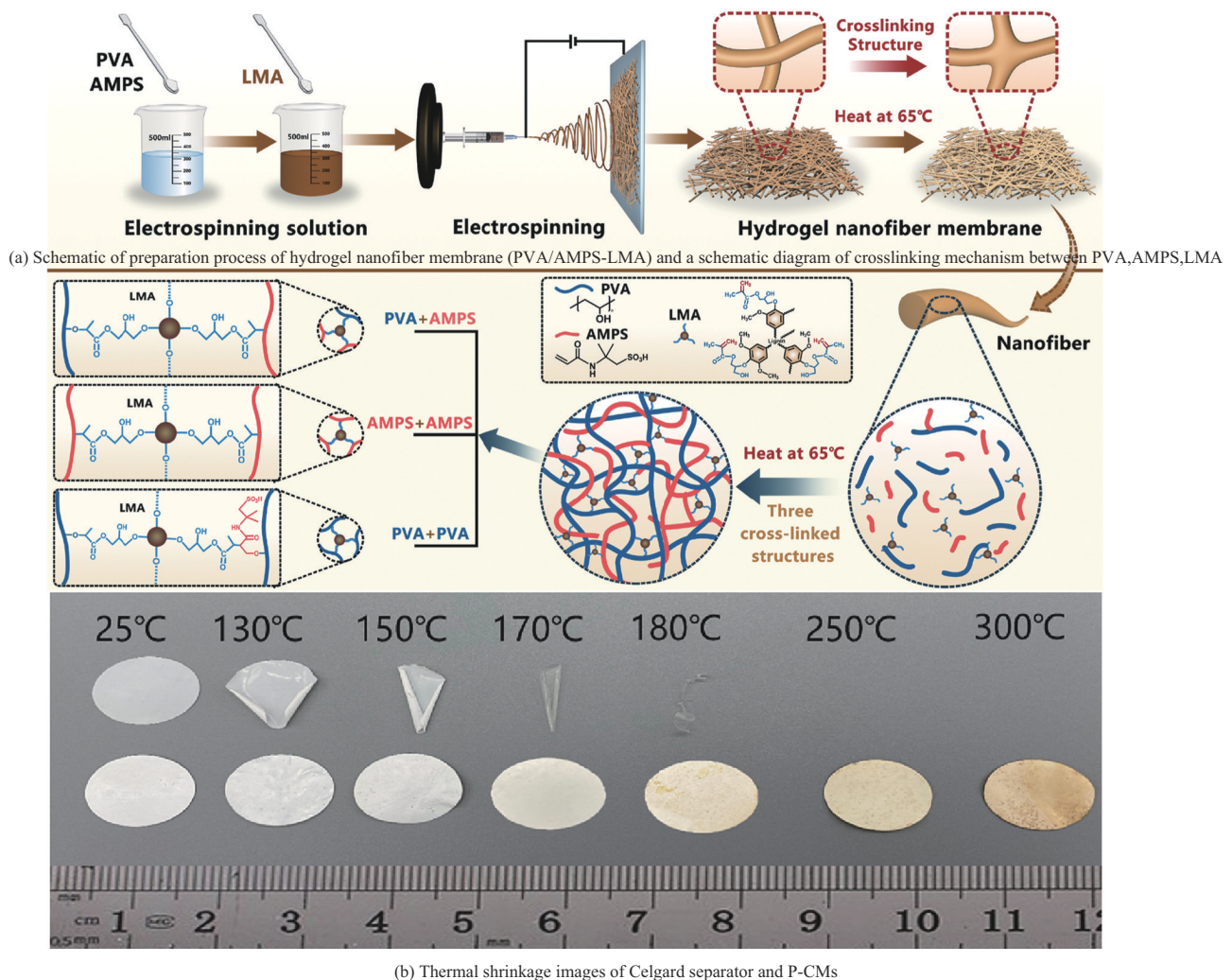


图2 水凝胶纳米纤维膜(PVA/AMPS-LMA)的制备过程示意图和隔膜的热收缩示意图^[37,39]

Fig. 2 Schematic of preparation process of hydrogel nanofiber membrane (PVA/AMPS-LMA) and thermal shrinkage images of separator^[37,39]

此外,纤维素基纳米复合增强体隔膜材料因其优异的润湿性和热稳定性,在锂电池领域具有巨大的应用前景。Darmawan等^[41]采用溶液浇铸法制备了基于羧甲基纤维素与醋酸锂盐复合的固态聚合物电解质作为锂离子电池隔膜,兼顾隔膜和电解质的双重作用。研究者们致力于开发新型的聚合物材料,例如聚偏氟乙烯(PVDF)^[42]、PVA^[43]等,以提高隔膜热稳定性、力学强度和离子电导率。引入离子交换材料^[44],可实现隔膜的选择性透过,提高电池的能量密度,以及对环保和可持续性材料的探索等^[45]。

通过这些材料创新,聚合物锂离子电池隔膜的性能得到了显著提升,为下一代高性能聚合物锂离子电池的应用和发展开辟了新的路径。随着研究的深入和技术的进步,我们有望看到更多具有创新性和实用性的隔膜材料被应用于锂离子电池领域。

1.3 改性聚烯烃隔膜

聚丙烯隔膜是目前商业化应用最广泛的隔膜材料,其本身是一种优质的隔离材料,能够隔离正负极之间质子和离子的交换,改善电池的循环性能和能量密度^[46]。然而,聚烯烃隔膜存在热稳定性较差、力学稳定性较小,易受击穿和多孔性变化等问题,传统的聚烯烃隔膜性能达到瓶颈,已难以跟上当前新能源市场的迫切需求,高性能聚合物隔膜是今后锂离子电池发展的重要研究方向。一方面,科研人员通过在聚烯烃表面涂覆氧化铝陶瓷,增强隔膜的耐热性和抗穿刺性,同时改善电解液在隔膜上的润湿性,提高电池的循环性能和充放电效率^[47]。另一方面,国内外科研机构和企业通过在隔膜表面涂覆一层或者多层勃姆石,可以有效改善隔膜的耐热性和抗穿刺性,另外,勃姆石的低吸水性和良好的化学稳定性有助于改善电池的循环性能和能量密度,从而减少电池的自放电率^[48]。

姚汪兵等^[49]将 Al_2O_3 浆料均匀涂覆在PE隔膜表面,获得陶瓷涂覆隔膜。这种 Al_2O_3 陶瓷涂层能够有效改善隔膜的拉伸性能、提高浸润性,降低界面阻抗。此外,所组装的锂离子电池在高温循环进行200次充放电,具有良好的容量保持率($\geq 95\%$);在150℃环境下,展示出优异的热稳定性。同样地,Pan等^[50]提出了一种新型的三层隔膜设计,可显著提高锂金属基电池的循环稳定性和安全性。通过简单的造纸工艺,生产出一种薄的、热稳定的、柔韧的、亲水的纤维素纳米纤维层,直接层压在等离子体处理的PE隔膜的两侧。2.5 μm厚的中孔(平均孔径 ≈ 20 nm)纤维素纳米纤维层通过其均匀的纳米通道向电极产生均匀的 Li^+ 通量,从而稳定了锂金属阳极,从而提高了循环稳定性。由于三层隔膜即使在200℃的温度下,当内部PE层熔化并阻止离子通过隔膜时,也能维持其结构稳定性,展示独特的热关闭效应。Zhang等^[51]采用简单的涂覆工艺,在PE隔膜上制备了由分子筛(MS)/磺化三聚氰胺甲醛凝胶(SMF)组成的有机/无机杂化涂层。高极性的MS/SMF涂层增强了PE隔膜对电解质的吸收,有利于PE隔膜的离子电导率和 Li^+ 转移数的提高,可促进锂金属表面 Li^+ 沉积,具有优异的镀锂/剥离锂循环稳定性,可达1 000 h,

无任何短路迹象。此外,由于MS和SMF对 H_2O 有较强的吸附作用,SMF对HF有较强的清除作用,功能PE分离器具有优异的水和HF捕获能力。采用MS-SMF@PE分离器制备的 $LiCoO_2/Li$ 单体电池具有较好的倍率和循环性能,循环后金属锂阳极表面未发现明显的锂枝晶生长。

1.4 非织造布隔膜

与其他材料相比,非织造材料具有孔隙率高、孔隙结构丰富、比表面积高的特点。非织造布基隔膜是由随机排列的纤维通过物理或化学方法黏合而成的纤维膜。它们因其可设计的孔隙结构、高孔隙率和广泛的原料而引起人们的关注。目前,非织造布基隔膜的制备方法主要有熔喷纺丝、静电纺丝和湿法造纸^[12]。非织造布隔膜可以将纤维进行定向重排或随机排列,形成纤维网络化结构。由于其具有多级孔道结构和造价低等特点,获得世界范围内研究学者的广泛关注。Huang^[52]采用低成本的造纸工艺,成功开发了由微纤化纤维素(MFC)、陶瓷粉末和可选多孔PVDF黏合剂/涂层组成的复合隔膜。在空气中从30℃加热到180℃时的热收缩率 $< 1\%$,而商用分离器在机器方向上的收缩率为80%。MFC/氧化铝质量比为1/1.5的PVDF包覆和未包覆复合隔膜拉伸弹性模量分别为506 MPa和658 MPa。Li等^[53]介绍了一种具有双酰胺功能化聚醚醚酮外层和聚甲基丙烯酸甲酯中间层的三层锂离子电池隔膜。一方面,外层具有出色的稳定性和耐久性,这有助于三层膜抵御恶劣条件。另一方面,当温度高于100℃时,可熔夹层会熔化并堵塞膜孔,这有助于阻止锂离子在电极间传递从而终止锂离子电池中的反应。因此,三层膜具有显著的特点,包括最高使用温度高(350℃),在150℃时无面积收缩,关闭温度窗口较宽(100~270℃)。高稳定性和关机性能避免了锂离子电池的热失控,大大提高了安全性。此外,由于极性聚合物基质与极性电解质之间的强相互作用,膜的润湿性显著提高(接触角 $= 0^\circ$,相对于电解质),并且在30℃时(25 μm PP/PE/PP三层膜),三层膜的离子电导率比Celgard-2325膜高25.8%。此外,Li等^[54]通过造纸法制备了具有热开关功能的三层结构非织造布隔膜。该隔膜包括聚乙烯纤维层、微纤化纤维素纤维层和聚对苯二甲酸乙二酯非织造布层。PE纤维层使分离器在135℃时具有热关闭功能。中间的聚对苯二甲酸乙二酯为织造层提供支撑,而微纤化纤维素纤维调节孔径。该隔膜具有优异的热稳定性,在200℃热处理后不收缩,热关闭温度窗宽,从而提高了电池的安全性。

无纺布膜由于具有丰富的多孔结构、较大的孔隙率和较大的表面积比,到目前为止,已经报道了各种具有独特结构和组成的非织造布基隔膜,这为进一步开发高性能非织造布基隔膜提供了许多基础。然而,这些材料仍处于实验室阶段,更多的努力应致力于实现商业化的非织造布隔膜。因此,未来必须解决一些关键问题,包括非织造布隔膜的力学性能(特别是穿刺强度)、易于调整的多孔结构、高安全性、传热以及确保高离子电导率等。

2 先进聚合物锂离子电池隔膜制造技术

2.1 静电纺丝法

静电纺丝技术起源于上世纪30年代,因其材料易得、工艺简单、能快速超纤化的特点,成为制造纳米纤维的重要途径之一。静电纺丝法在制备锂离子电池隔膜领域具有广泛应用^[55-57]。因其具有纳米尺寸效应、比表面积大、力学性能稳定性等特征,因而可以作为锂电池隔膜的基本构筑单元^[58]。静电纺丝法是一种生产可控纳米结构(如核壳结构、空心结构和多通道结构)的技术,高分子流体静电雾化,形成聚合物微小射流,最终固化成直径很细、比表面积较大的锂电池隔膜纤维^[59-60]。电纺纳米结构兼具高孔隙率、互连开孔网状结构和良好的力学稳定性^[61]。由此纤维堆积而成的层状结构隔膜显示出优异的离子电导率和较高的孔隙率^[62]。

在电场力的作用下,带电浆液突破表面张力,形成纳米丝射流,同时,溶剂蒸发,随机分布的固体纤维沉积在收集器上,形成独特的多级孔结构,为生产纳米尺度的聚合物细丝提供了可能^[63]。静电纺丝会影响隔膜的表面形态和内部结构,最终影响隔膜的综合性能。任婕等^[64]通过同轴静电共喷纺技术原位制备了一种新型锂离子电池复合隔膜,首次充放电比容量由 107.8 mAh/g 提高到 122.4 mAh/g,表现出优异的

循环性能。Tang 等^[65]通过硫化交联和热处理的方式,提高交联聚丙烯腈(PAN)膜的热稳定性和力学强度。在高温热处理环境下,交联结构中的电池隔膜软硬段持续融合,拉伸强度提高到 17.49 MPa,优于 Celgard 2400、PAN 等嵌体隔膜,表现出更优越的电化学性能。Mou 等^[66]提出了一种五层结构电池隔膜(LiNO₃@PVDF@mask),其中以 mask 为框架,负载 LiNO₃的 PVDF 层与 K 枝晶反应生成钝化层。以钾金属电池为例,隔膜具有优异的力学性能。此外,缓释 LiNO₃可以与穿透的 K 枝晶发生反应,形成 KNO₃和 K₂O 等无活性物质,阻碍枝晶的进一步生长。重要的是,这种隔膜具有优异的电解质润湿性,减少了液体电解质的用量,使人们能够进一步解决成本问题。本研究为可充电碱性金属电池柔性器件的实际应用开辟了新的研究方向。

2.2 真空抽滤法

采用抽滤法制备纤维素锂离子电池隔膜的原理是,在一定压差下将某浓度的纤维素悬浮液通过微孔滤膜抽滤成型。Wang 等^[67]提出了一种柔性介孔氧化还原活性隔膜,由纳米纤维素纤维(NFC)和聚吡咯(PPy)复合材料组成,并采用简单的造纸工艺制备(图 3a)。氧化还原活性隔膜具有双层结构,其中一侧由(≈3 μm)厚的绝缘 NCF 层组成,而另一侧由 7 μm

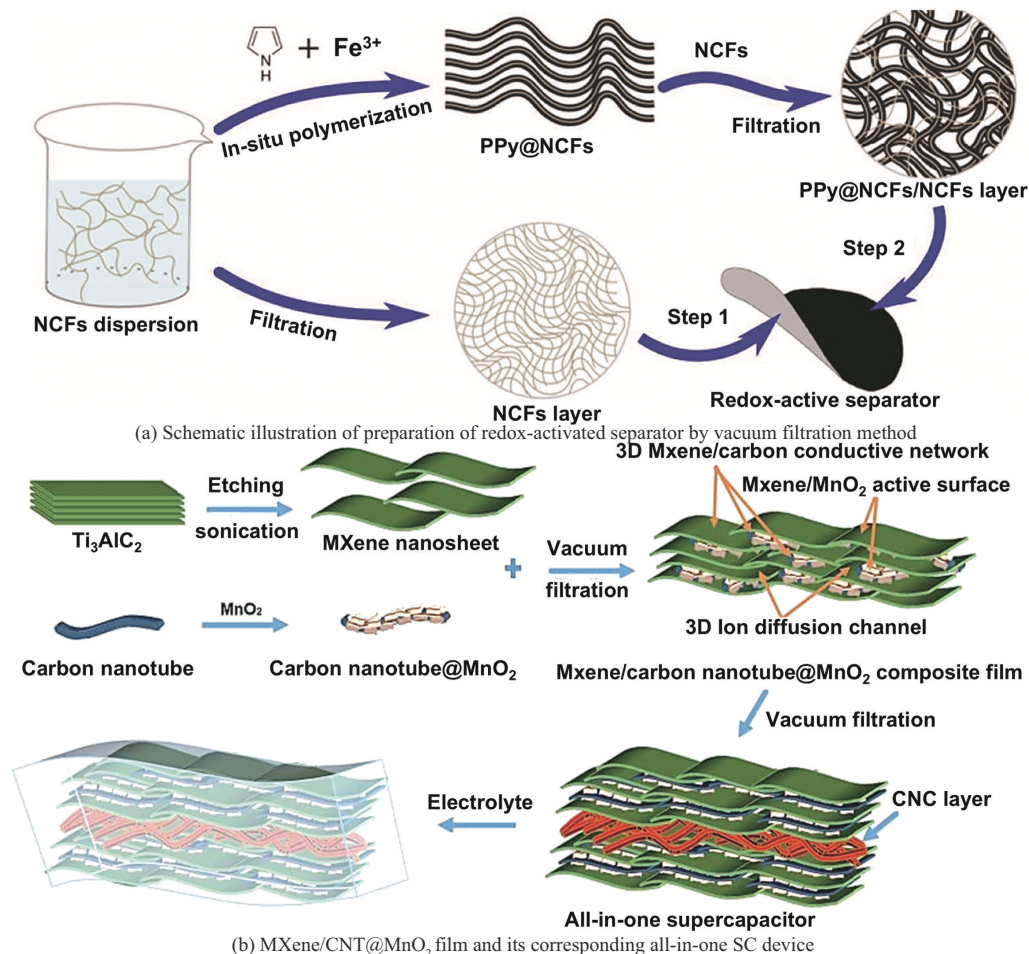


图3 真空抽滤法氧化还原活性隔膜的制备示意图以及MXene/CNT@MnO₂薄膜器件^[67-68]

Fig. 3 Schematic illustration of preparation of redox-activated separator by vacuum filtration method and MXene/CNT@MnO₂ film device^[67-68]

厚的氧化还原活性PPy/纤维素复合层组成。当NCF层在电极之间提供主要的绝缘时,氧化还原活性的PPy/纤维素复合层为NCF层提供机械支撑,并为锂离子电池提供额外的容量。结果表明,柔性氧化还原活性隔膜在热稳定性和电解质润湿性方面比商用PE隔膜具有显著的优势。Huang等^[68]提出了一种真空过滤辅助分层策略来制备基于MXene的柔性一体化超级电容器。首先将碳纳米管掺杂MnO₂纳米片复合材料嵌入到MXene薄膜的夹层中,合成了MXene/碳纳米管@MnO₂复合薄膜电极(图3b)。这种电极结构阻止了MXene纳米片的重新堆积,导致了更大的离子可达表面积和有效的离子扩散途径。此外,MXene纳米片与碳纳米管的协同作用形成了三维导电网络,避免了MnO₂对电极电子导电性的负面影响,保证了快速的电子传递速率。

真空抽滤法成膜效率高、隔膜厚度更易控制,且只适用于非水溶性的纤维素悬浮液。更重要的是,隔膜的孔隙结构可以通过改变纤维素悬浮液浓度或分散介质的极性来控制。分散介质的极性越小,纤维素悬浮液浓度越低,隔膜的孔隙率越高,孔径越大。这是因为非极性分散介质削弱了纤维素之间的氢键作用,纤维之间堆积更为疏松、孔隙率更高。

2.3 表面涂覆法

表面涂覆法能有效解决传统聚烯烃隔膜的耐热性差、吸液率低等问题,一定程度上改善电池的安全性能和循环特性^[69]。纤维素基材的使用不仅能保留传统聚烯烃隔膜优良的热闭孔性,还能进一步改善隔膜的多级孔结构和热稳定性。因此,在纤维素隔膜表面涂布涂层,是改善隔膜性能最常见和最便捷的方法^[70]。有机表面涂覆是将含有亲水性基团的有机物涂布在隔膜表面,以提高隔膜的吸液率。有机表面涂覆法一般包括刮涂法和浸渍涂布法^[71]。刮涂法的优点是涂层厚度易于控制、产品精度较好,缺点是涂层和纤维素膜的黏结性能不强。浸渍涂布法的优点是涂层溶液会渗透到纤维素膜的内部,使纤维之间结合力更强,但涂层厚度难以控制,且涂层溶液在一定程度上会堵塞膜的孔隙进而改变多孔结构。常用的有机涂料有PVDF、聚多巴胺、聚酰亚胺(PI)、聚硼酸锂盐和丁苯橡胶等。有机涂层不但能保留隔膜原有的电化学稳定性和热闭孔性,还能弥补隔膜热稳定性和力学性能的不足,从而提高锂离子电池隔膜的综合性能^[72]。

图4a展示了涂覆隔膜的制备原理图。涂布机的主要结构由放卷转塔、机头、加热炉、机尾、收卷转塔等组成。其工作原理是将槽内的浆料通过涂布辊均匀涂布在基材表面,然

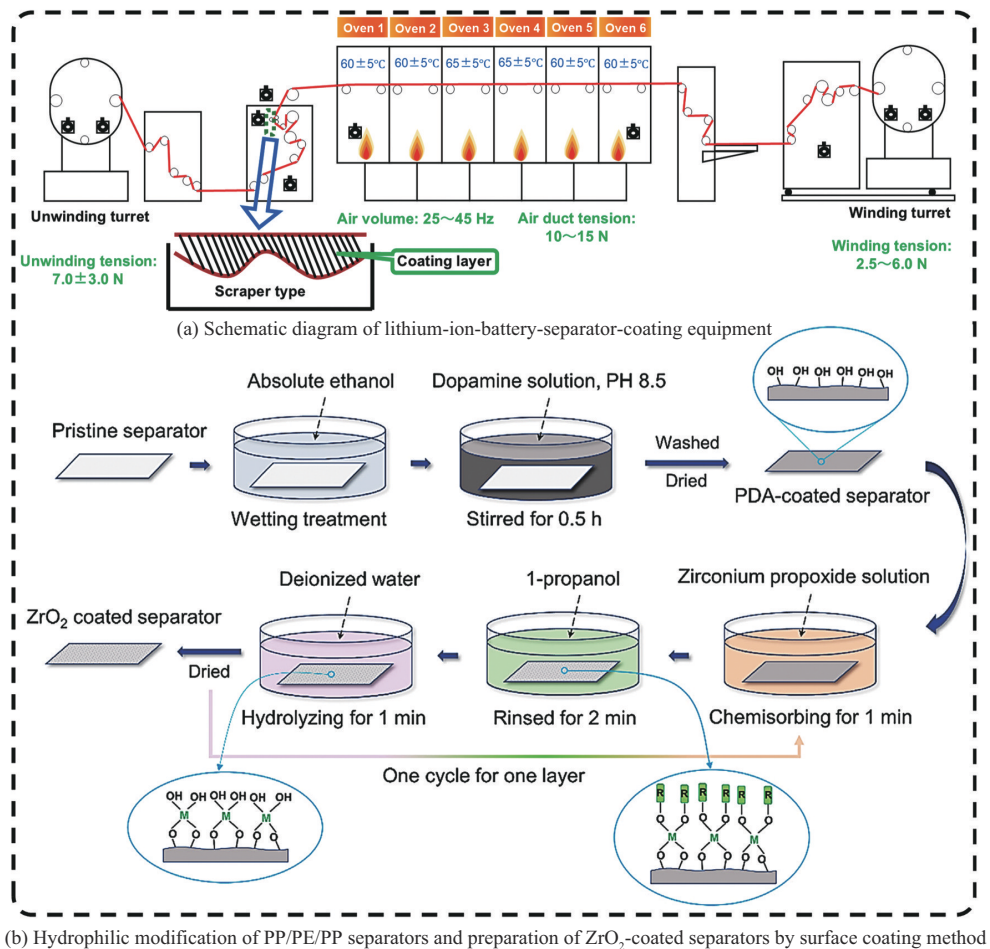


图4 锂离子电池隔膜涂层设计及表面涂覆法制备ZrO₂涂层隔膜^[70,73]

Fig. 4 Schematic diagram of lithium-ion-battery-separator-coating and preparation of ZrO₂-coated separators by surface coating method^[70,73]

后在烘箱中烘干后转移到收卷端。整个涂布操作过程通过放卷、驱动和收卷张力传感系统的闭环控制基材的速度以及与涂布辊和背辊的速度比^[70]。如图4b所示,ZrO₂改性隔膜是通过多巴胺亲水改性和表面涂覆相结合的方法制备的。在亲水改性过程中,对这些分离器进行乙醇润湿预处理至关重要^[73]。

有机涂布法更适用于制备高能量密度的锂离子电池。无机材料耐高温,且其不规则的形状会使隔膜与正负极之间产生更多的缝隙,有效改善隔膜孔隙率和浸润性,提高离子的传输效率,同时更有利于电池的散热,提高电池的安全性能^[74]。然而,无机粒子会在隔膜表面聚集,一定程度上会降低隔膜的孔隙贯通率,增大电池内阻。因此,控制涂层厚度以保持离子电导率和内阻之间的平衡是制备锂离子电池涂覆隔膜的关键^[75]。

2.4 层层自组装法

虽然新型功能隔膜显示出增强的力学/热性能,但其制造过程复杂且成本高昂。此外,传统聚烯烃基隔膜的界面工程是实际应用的现实方法。用陶瓷 Al₂O₃ 涂覆隔膜,提高了隔膜的力学性能,应对电极中活性材料的锂枝晶生长和体积膨胀,并提高工业生产率。然而,将陶瓷加载到隔膜上会增加其厚度/质量并阻塞离子传输路径。因此,这种方法需要大量的电解质以确保足够的离子传输。使用大量电解质会迅速恶化锂金属的界面稳定性和电池安全性,因为在锂金属上形成不良的固体电解质界面膜、气体逸出和泄漏,并降低了电池的性能。经济效率。因此,开发一种与传统分离器类似、具有易于离子传输的薄型功能分离器仍然是一个挑战。

Min 等^[76]开发了一种具有自组装功能层的先进隔膜,以构建高度稳定的锂金属电池。自组装功能层通过静电层层自组装(LBL),带正电荷的壳聚糖和带负电荷的聚丙烯酸(PSS)之间具有强大的离子络合作用。功能层的LBL自组

装是一种很有前景的策略,可以创建具有高加工性能的纳米厚层并提供独特的多层结构。

多硫化物穿梭和不可控的锂枝晶生长阻碍了锂硫电池的应用。虽然各种各样的材料已经被用来克服这些障碍,但简单和可扩展的方法仍然需要Li-S电池的商业化。Wu 等^[77]的实验表明,层层自组装技术能够制造聚合物锂电池隔膜,并抑制锂枝晶生长。自组装技术构建的“纳米砖墙”效应,提供了一个物理屏蔽多硫化物以及 MoS₂ 和 PAA 等物质。同时,坚固的 MoS₂ 导电层强化了隔板,调节了 Li 的沉积,从而有效抑制了 Li 枝晶的形成。如图 5a 所示,带正电荷的 MoS₂-聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)(表示为 M-P)混合物与带负电荷的聚丙烯酸(PAA)在自组装成多层(表示为 M-P/P)过程中交替沉积。PDDA 在二维 MoS₂ 表面引入正电荷,在 LbL 组装过程中起到支架的作用。由于多孔聚丙烯/隔膜无法充分抑制锂枝晶的生长(图 5b),而具有防渗 MoS₂ 层的聚合物复合材料则构建了“纳米砖墙”,离子在垂直方向移动时往往会在充满聚合物的通道中摆动,直到找到 MoS₂ 小板之间的空隙,才能穿透到下一个通道(图 5c)。同样地,Wang 等^[78]利用纳米级精度的层层自组装(LbL)技术,制备出了高力学强度、可自愈的聚氧化乙烯/聚丙烯酸复合薄膜(图 5b)。在 30 °C 时, Li⁺ 导电率高达 $(2.3 \pm 0.8) \times 10^{-4}$ S/cm, 强度达 3.7 MPa。在 0.05 mA/cm² 的条件下,电解质薄膜可以承受至少 1 000 次锂的剥离/电镀循环。这进一步表明,LbL 薄膜可用作锂离子电池的隔膜,在全 LbL 组装的磷酸铁锂/钛酸锂电池中,0.1 C 时的容量为 116 mAh/g。最后,薄膜还可用作柔性电化学设备(包括微型超级电容器和电化学晶体管)的离子传导基底。

此外,层层自组装技术在纳米尺度上对电极结构进行控制,可以设计出各种新型电池^[79]。LbL 自组装是一种更环保的制造途径,它利用水性分散体将各种锂以及插层材料组

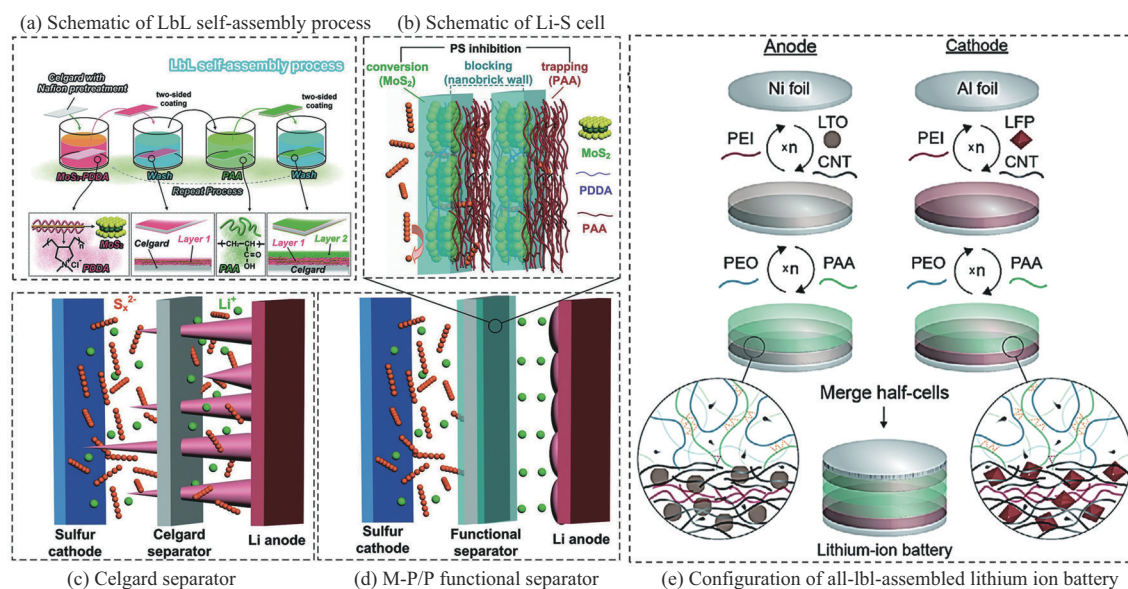


图5 层层自组装锂离子电池配置示意图^[77-78]

Fig. 5 Schematic illustration showing configuration of all-LbL-assembled LIB^[77-78]

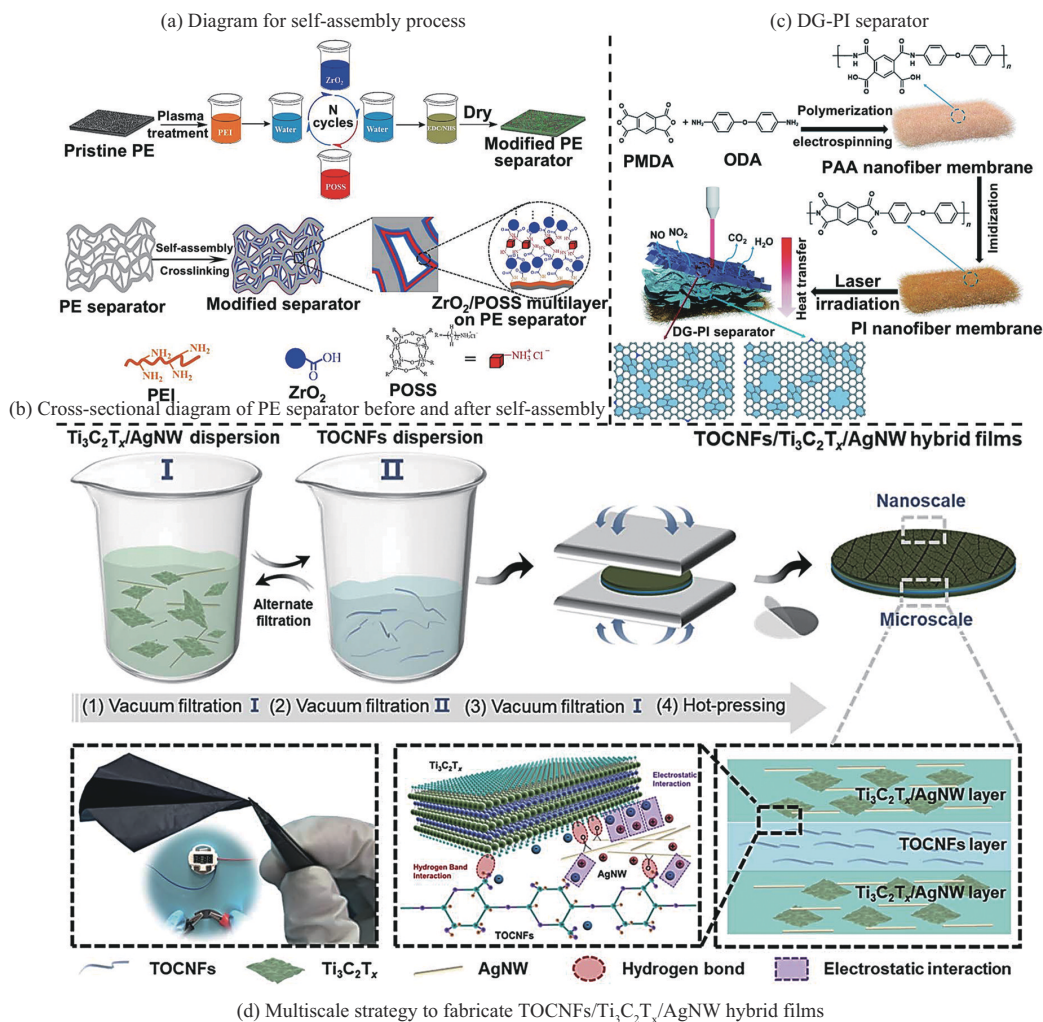
在复杂的三维多孔基底中,可通过选择不同分子大小的阳离子聚电解质来定制各种先进的多层纳米结构,以获得最佳的电极性能。在多孔绝缘泡沫上建立了具有出色力学弹性的锂离子电池。

3 聚合物锂离子电池隔膜微纳结构调控

聚合物锂离子电池隔膜因其独特的热力学、力学、隧道效应等特性而被广泛应用于储能、新能源车、智能手环、数码相机、智能平衡车等领域。另一方面,聚合物锂离子电池隔膜拥有独特的微纳结构,这些微纳孔道可以使锂离子顺利通过,大大提高锂电池的电池密度和循环使用寿命,因此可以制备各种功能化聚合物锂离子电池隔膜产品,以用于不同的场景。此外,通过添加SiO₂等无机纳米粒子,能够巧妙地设计超疏水聚己内酯(PCL)分层结构膜,表现出独特的微纳球与纳米纤维交替的微纳层次化结构^[80]。Zhang等^[81]设计了一种基于聚多巴胺接枝中空碳纳米纤维-硫复合材料(HCNF@PDA-S)的微纳结构,作为锂硫电池有效捕获硫和多硫化物的正极材料。首先采用原位聚合法制备了聚多巴胺接枝中空碳纳米纤维的微纳杂化结构,并将多巴胺单体修

布在 HCNFs 表面,然后通过热处理将单质硫渗透到 HCNF@PDA 杂化纳米结构中。这种 HCNF@PDA-S 复合材料具有微米级中空碳纳米纤维长度以及纳米级的微纳结构。

金属锂由于巨大的理论比容量而成为锂电池负极材料的研究热点。然而,低循环效率和反复充放电循环过程中锂枝晶的形成阻碍了金属锂阳极的实际应用。Chi等^[82]报告了一种独特的ZrO₂/POSS多层沉积在PE隔膜上,通过简单的层层自组装工艺,使锂金属电池具有优异的倍率能力和循环寿命。PE隔膜上的ZrO₂/POSS功能层有效阻止了离子的溶剂化效应,显著提高了隔膜对电解质的吸收。ZrO₂/POSS多层改性PE分离器的制备工艺如图6a所示,为了获得活化表面,在层层自组装之前,需要对PE隔膜进行CO²-等离子体处理,ZrO₂和POSS的顺序自组装过程是由它们之间的静电力驱动的,自组装前后PE隔膜的横截面图如图6b所示。此外,Mu等^[83]采用静电纺丝与激光诱导碳化相结合的方法,创新地制备了缺陷石墨烯-聚酰亚胺(DG-PI)集成隔膜。一体化紧凑的结构与良好的互联通道显示优越的力学和热稳定性以及润湿性(图6c)。更重要的是,含有N/O官能团的PI纳



(d) Multiscale strategy to fabricate TOCNFs/Ti₃C₂T_x/AgNW hybrid films

图6 复合薄膜的多尺度策略^[82-84]

Fig. 6 Multiscale design strategies for composite films^[82-84]

米纤维可以诱导锂在阳极表面均匀沉积,丰富的五/七方环和空位的缺陷石墨烯(DG)框架可以捕获多硫化物,并加速阴极侧多硫化物的转化。绝缘PI层和导电DG层之间的强化学相互作用,调节了彼此的表面电荷分布,从而对抑制锂枝晶和穿梭效应的贡献更加突出,拓宽了激光微纳制造技术的应用范围。进一步地,Wang等^[84]提出了一种新颖且简便的微/纳米多尺度分层结构策略,通过简单的交替真空过滤工艺,然后热压,通过2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物体系氧化纤维素,制备TOCNFs纳米纤维/Ti₃C₂T_x MXene/AgNW银纳米线杂化膜,有效地平衡电化学和电磁干扰性能,为制造坚固的多功能锂电池隔膜铺平了道路。

4 结论与展望

聚合物锂离子电池隔膜因其独特的化学特性和微纳结构而参与到锂离子电池的材料设计中,在便携式电子产品和新能源相关领域具有巨大的应用潜力。然而,聚合物锂离子电池隔膜的商业应用仍然存在一些挑战需要克服,包括:

(1)新型轻质、高安全性、高传输效率聚合物隔膜材料的开发。在材料的厚度方面,一方面降低隔膜厚度,涂布12+2,9+3,7+1+1型的隔膜,通过隔膜料与无机陶瓷、胶之间的涂覆,以及微纳结构的调控,来提高隔膜的安全性、降低隔膜的厚度,提高锂离子的传输效率;另一方面,可以引入相变材料,提高隔膜的耐热性能,进而改善锂离子电池的安全性。

(2)先进的隔膜制造技术的商业化、规模化应用。一方面,通过对现有隔膜涂覆设备的改造升级,增加厚度、面密度、瑕疵、在线红外分析系统等在线实时监测设备功能,观测隔膜的表现、物理特性。另一方面,静电纺丝、真空抽滤、表面涂覆、层层自组装等技术的商业化、规模化应用,以制备先进高性能隔膜材料。

(3)聚合物锂离子电池隔膜为电池热管理系统的设计提供了可能。电池安全是当前世界关注的一个重要话题。通过对隔膜原材料、隔膜涂层的可控设计,实现高效、低成本、高能量密度的要求,延长了电池的使用寿命,保障人民的生命财产安全。可以预见,随着聚合物锂离子电池隔膜技术的深入研究,聚合物锂离子电池在新能源汽车、能量存储、生命健康等领域的发展和潜在应用,将为国民经济的新质生产力和双碳目标的实现提供有力保障。

参考文献

[1] SANG P, et al. *Chemical Reviews*, 2023, 123(4): 1 262–1 326.
[2] PRAKASH P, et al. *Nature Materials*, 2023, 22(5): 627–635.
[3] SINGH L K, et al. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52. DOI: 10.1016/j.est.2022.104907.
[4] LI S, et al. *Journal of Power Sources*, 2023, 584. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233620.
[5] 刘杲珺,等. *工程塑料应用*, 2024, 52(6): 110–116.
LIU Gaojun, et al. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(6): 110–116.
[6] LYU X, et al. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(40). DOI:

10.1002/aenm.201901800.
[7] LYU D, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116975.
[8] LIZUNDIA E, et al. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(3). DOI: 10.1002/adfm.202005646.
[9] JASINSKA-WALC L, et al. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(15): 1 985–1 996.
[10] ZOU Z, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474. DOI: 10.1016/j.cej.2023.145724.
[11] 吴起达,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(4): 13–20.
WU Qida, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(4): 13–20.
[12] YU Y, et al. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(6): 1 827–1 851.
[13] WANG Y, et al. *Journal of Power Sources*, 2020, 453. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227853.
[14] PEREIRA D J, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(5): 5 45–5 757.
[15] LI J, et al. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(15). DOI: 10.1002/aenm.202003239.
[16] ZHAO P, et al. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24(2): 138–144.
[17] YE W, et al. *Journal of Power Sources*, 2015, 299: 417–424.
[18] MANLY A J, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(19): 10 557–10 568.
[19] KIM A, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(15): 7 833–7 866.
[20] BABIKER D M D, et al. *Materials Today Physics*, 2022, 23. DOI: 10.1016/j.mtphys.2022.100626.
[21] HUANG X, et al. *Materials Today*, 2020, 41: 143–155.
[22] DUAN J, et al. *Electrochemical Energy Reviews*, 2019, 3(1): 1–42.
[23] KIM J-H, et al. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4 438–4 448.
[24] LIANG Y, et al. *InfoMat*, 2019, 1(1): 6–32.
[25] LAGADEC M F, et al. *Nature Energy*, 2018, 4(1): 16–25.
[26] WANG H, et al. *InfoMat*, 2021, 4(2). DOI: 10.1002/inf2.12241.
[27] WANG H, et al. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(34). DOI: 10.1002/adfm.202102284.
[28] HU Z, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 268. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.131854.
[29] YANG J L, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 135. DOI: 10.1002/anie.202300258.
[30] WANG Y, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(44): 1 4756–14 765.
[31] JIN C, et al. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1 326–1 379.
[32] MOLAIYAN P, et al. *Green Chemistry*, 2024, 26: 7 508–7 531.
[33] ZHOU S, et al. *Acc Chem Res*, 2019, 52(8): 2 232–2 243.

- [34] ATES B, et al. *Chemical Reviews*, 2020, 120(17): 9 304–9 362.
- [35] ZHU J, et al. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 76. DOI: 10.1016/j.peecs.2019.100788.
- [36] FARUK O, et al. *Functional bionanomaterials—Embedded devices for sustainable energy storage[M]//Biorenewable Nanocomposite Materials*. ACS Symposium Series, 2022:1–23.
- [37] DOU Y, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 281. DOI: 10.1016/j.compositesb.2024.111537.
- [38] HU X, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481. DOI: 10.1016/j.cej.2023.148450.
- [39] MIAO W, et al. *Journal of Energy Storage*, 2023, 66. DOI: 10.1016/j.est.2023.107353.
- [40] YUE H, et al. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(7). DOI: 10.1002/adfm.202308039.
- [41] DARMAWAN D A, et al. *Polymer Composites*, 2023, 45(3): 2 032–2 049.
- [42] WEI H, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(22): 20 276–20 281.
- [43] XIAO W, et al. *Journal of Membrane Science*, 2015, 487: 221–228.
- [44] WANG K, et al. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(10): 3 276–3 284.
- [45] CAVERS H, et al. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(23). DOI: 10.1002/aenm.202200147.
- [46] 杨润杰,等. *工程科学学报*, 2024, 46(1): 73–80.
YANG Runjie, et al. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(1): 73–80.
- [47] 张辉. *陶瓷/PE多孔复合膜的制备及其锂离子传输性能研究[D]*. 南京:航空航天大学, 2020.
ZHANG Hui. *Preparation of ceramic/PE porous composite membrane and study on its lithium ion transport properties[D]*. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2020.
- [48] 冯锬,等. *无机材料学报*, 2022, 37(9): 1 009–1 015.
FENG Kun, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, 37(9): 1 009–1 015.
- [49] 姚汪兵,等. *安徽大学学报(自然科学版)*, 2014, 38(3): 73–79.
YAO Wangbing, et al. *Journal of Anhui University (Natural Science Edition)*, 2014, 38(3): 73–79.
- [50] PAN R, et al. *Small*, 2018, 14(21). DOI: 10.1002/sml.201704371.
- [51] ZHANG Y, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 742–751.
- [52] HUANG X. *Journal of Power Sources*, 2014, 256: 96–101.
- [53] LI Z, et al. *Journal of Membrane Science*, 2018, 565: 50–60.
- [54] LI Y, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(7): 5 305–5 313.
- [55] LIU J H, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 189. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113939.
- [56] LI Y, et al. *Journal of Power Sources*, 2019, 443. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227262.
- [57] 王鸣,等. *高分子通报*, 2024, 37(8): 1 024–1 036.
WANG Ming, et al. *Chinese Polymer Bulletin*, 2024, 37(8): 1 024–1 036.
- [58] DING B, et al. *Electrospinning: Nanofabrication and applications [M]*. Netherlands: William Andrew Publishing, 2019.
- [59] SHENG J, et al. *Cellulose*, 2017, 24(10): 4 103–4 122.
- [60] ZENG X, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(31): 20 274–20 282.
- [61] 王学军,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(9): 181–188.
WANG Xuejun, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(9): 181–188.
- [62] LI X, et al. *EcoMat*, 2021, 4(1). DOI: 10.1002/eom.2.12162.
- [63] FRENOT A, et al. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, 8(1): 64–75.
- [64] 任婕,等. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(3): 125–132.
REN Jie, et al. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2024, 40(3): 125–132.
- [65] TANG L, et al. *Langmuir*, 2023, 39(38): 13 459–13 465.
- [66] MOU P, et al. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(22). DOI: 10.1002/aenm.202300734.
- [67] WANG Z, et al. *Advanced Science*, 2018, 5(3). DOI: 10.1002/advs.201700663.
- [68] HUANG Y L, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(37): 21 347–21 356.
- [69] JEON H, et al. *Journal of Power Sources*, 2016, 315: 161–168.
- [70] LI S, et al. *Energy & Fuels*, 2021, 35(16): 12 938–12 947.
- [71] 马平川,等. *工程塑料应用*, 2022, 50(1): 38–42.
MA Pingchuan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(1): 38–42.
- [72] HONARVAR N M, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 162. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106573.
- [73] LIU L, et al. *Journal of Membrane Science*, 2019, 592. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117368.
- [74] WANG M, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(1): 311–318.
- [75] ZHONG S, et al. *Energy Storage Materials*, 2021, 41: 805–841.
- [76] MIN Yang K, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140191.
- [77] WU J, et al. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(35). DOI: 10.1002/aenm.201802430.
- [78] WANG Z, et al. *Small*, 2021, 17(32). DOI: 10.1002/sml.202100954.
- [79] WANG Z, et al. *Small*, 2020, 17(6). DOI: 10.1002/sml.202006434.
- [80] HE N, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(20):

24 117-24 129.

[81] ZHANG Z, et al. *Electrochimica Acta*, 2015, 152: 53-60.[82] CHI M, et al. *Nano Energy*, 2016, 28: 1-11.[83] MU J, et al. *Nano Research*, 2023, 16(10): 12 304-12 314.[84] WANG B, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(16): 8 656-8 669.

第三十七届国际橡塑展推出

“聚焦马来西亚——买家参观激励计划”

为进一步推展橡塑技术及其创新应用,作为全球领先国际塑料橡胶展之一的“CHINAPLAS 国际橡塑展”的主办单位——雅式展览服务有限公司(雅式)荣幸地宣布本届展会推出“聚焦马来西亚——买家参观激励计划”,并已与马来西亚塑料制造商协会(MPMA)就“CHINAPLAS 2025 国际橡塑展”结成战略合作伙伴。这项合作旨在借助各自的影响力互相推广,加强国际联系,履行展会对提升技术交流和促进全球贸易合作的使命。第三十七届“CHINAPLAS 国际橡塑展”将于2025年4月15~18日在深圳国际会展中心(宝安)举行。



塑料产业在马来西亚经济中扮演着重要的角色,为电子电气、汽车、食品和饮料包装、医疗、建材等下游制造业提供支持。2024年马来西亚塑料市场规模估计可达39亿美元,预计到2029年将进一步跃升至47.1亿美元,期间的复合年均增长率(CAGR)为3.91%。这一增长势头得益于日益扩张的下游行业需求,以及塑料和回收技术的创新发展。

马来西亚一直是“CHINAPLAS 国际橡塑展”的重要观众来源地之一。作为展会的长期合作伙伴,MPMA在组织参观团、合办在线研讨会及参与展会同期活动等方面,不遗余力地提供强大支持。展会的“聚焦马来西亚——买家参观激励计划”,标志着双方合作的一个重要里程碑。此举措将实现互利共赢,惠及整个橡塑行业,有助于提升展会对海外观众的吸引力,并巩固“CHINAPLAS 国际橡塑展”

在橡塑行业展会中的国际领先地位。雅式预期未来的战略合作伙伴的阵容将不断壮大。

雅式展览服务有限公司总经理梁雅琪表示:“我们很荣幸‘CHINAPLAS 2025 国际橡塑展’把马来西亚作为焦点,并期待与MPMA强强联手,共同推动橡塑产业持续升级。通过凝聚双方的实力和资源,我们致力创建一个全球化平台,促进业界合作,助力行业可持续发展。我们期待在展会上向马来西亚观众带来更多有意义的业务交流。”

梁总补充道:“鉴于橡塑材料的广泛应用,MPMA将与马来西亚的其他贸易部门和行业协会合作,向橡塑加工行业推广‘CHINAPLAS 2025 国际橡塑展’。我们非常乐意向MPMA的参观团提供一系列专享礼遇,包括免费商配服务、工厂参观和交流会等。”

为充分发挥双方合作的影响力,雅式与MPMA计划于2025年1月(即展会举行前三个月)在马来西亚吉隆坡联合举办一场海外新技术交流会,率先揭晓即将在展会上展出的最新解决方案,引发各方对展会的期待,同时促进与会者的积极交流、拓展商脉。

马来西亚塑料制造商协会(MPMA)主席CC Cheah对与“CHINAPLAS 2025 国际橡塑展”在“聚焦马来西亚——买家参观激励计划”下的战略合作感到振奋。他表示:“这对于马来西亚和MPMA来说都是一个难能可贵的机会,可以与国际市场接轨,加强贸易关系,并就可持续发展、循环经济和高端技术等全球重要挑战相互交流。我们热切期待为展会凝聚更多行业领袖、专家、相关持分者及意见领袖,助力橡塑行业的积极变革。这次合作不仅惠及我们协会的会员,还有终端行业,期待进一步驱动整个行业的增长和发展。”

雅式除了与MPMA达成战略伙伴合作外,还积极参与泰国、越南、印尼等国家和地区的一系列推广活动,不遗余力地向海外观众宣传“CHINAPLAS 2025 国际橡塑展”。

大会网址: www.ChinaplasOnline.com