

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.010

退火对 PE-UHMW 湿法锂离子电池隔膜的影响

唐玲玲^{1,2,3}, 权家友^{1,2,3}, 茆汉军^{1,2,3}, 赵诚^{1,2,3}, 王新威^{1,2,3}

(1. 上海化工研究院, 上海 200062; 2. 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062;

3. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 在锂离子电池的组成材料中, 隔膜是关键的 inner 组件之一, 隔膜是具有纳米级微孔结构的高分子功能材料, 隔膜的性能对于电池的整体性能有着至关重要的影响, 包括理化特性、力学性能、热性能及电化学性能等多个方面, 其中, 孔径大小与分布的均一性对电池性能有直接的影响, 孔径分布越窄、越均匀, 电池的电性能越优异。目前, 商用锂电池隔膜以微孔聚烯烃膜为主, 但聚烯烃膜的孔径大小难调控, 限制了锂离子在锂电池正负极之间的传输效率。使用热致相分离法制备铸片, 用退火的方式对铸片进行处理, 并结合同步双轴拉伸工艺制备了孔径可调的超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)锂离子电池隔膜, 并通过差示扫描量热仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、高温凝胶色谱仪、万能拉伸机和孔径分布仪等表征了 PE-UHMW 锂离子电池隔膜的基本性能, 并对其退火机理进行了研究。结果表明, 铸片退火后消除了挤出后一面接触冷辊一面接触空气形成的差异, 经双向拉伸制备的隔膜结晶度和晶粒尺寸增大、力学性能更高、孔径增大、孔径分布更均匀。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 热致相分离法; 锂离子电池隔膜; 退火; 孔径可调

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0071-08

Effect of annealing on PE-UHMW wet process lithium ion battery separators

TANG Lingling^{1,2,3}, QUAN Jiayou^{1,2,3}, MAO Hanjun^{1,2,3}, ZHAO Cheng^{1,2,3}, WANG Xinwei^{1,2,3}

(1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefin, Shanghai 200062, China; 3. State Key Laboratory of Polyolefin and Catalysis, Shanghai 200062, China)

Abstract : In the composition materials of lithium-ion batteries, the separator is one of the key inner components. The separator is a polymer functional material with a nanoscale microporous structure. The performance of the separator has a crucial impact on the overall performance of the battery, including physical and chemical properties, mechanical properties, thermal properties, and electrochemical properties. Among them, the uniformity of pore size and distribution has a direct impact on battery performance. The narrower and more uniform the pore size distribution, the better the electrical performance of the battery. At present, commercial lithium battery separators mainly use microporous polyolefin membranes, but the pore size of polyolefin membranes is difficult to control, which limits the transmission efficiency of lithium ions between the positive and negative electrodes of lithium batteries. A thermally induced phase separation method was used to prepare the cast piece, and the cast piece was annealed. Then, a ultra high molecular weight polyethylene(PE-UHMW) lithium-ion battery diaphragm with adjustable pore diameter was prepared by combining the synchronous biaxial stretching process. The basic performance of PE-UHMW lithium-ion battery diaphragm was characterized by differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, high temperature gel chromatography, universal stretching machine and pore size distribution meter, and its annealing mechanism was studied. The results show that after annealing, the difference formed by one side contacting the cold roll and the other side contacting the air after extrusion was eliminated. The crystallinity and grain size of the diaphragm prepared by biaxial stretching increase, the mechanical properties are higher, the pore size increase, and the pore size distribution is more uniform.

Keywords : ultra high molecular weight polyethylene ; thermal induced phase separation method ; lithium ion battery separator ; annealing ; adjustable pore size

基金项目: 上海市国资委企业创新发展和能级提升项目(2022001)

通信作者: 王新威, 博士, 教授级高工, 硕士生导师, 研究方向为功能高分子材料

收稿日期: 2024-08-28

引用格式: 唐玲玲, 权家友, 茆汉军, 等. 退火对 PE-UHMW 湿法锂离子电池隔膜的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 71-78.

TANG Lingling, QUAN Jiayou, MAO Hanjun, et al. Effect of annealing on PE-UHMW wet process lithium ion battery separators[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 71-78.

锂离子电池是新能源汽车、消费电子产品和储能材料的重要能源,主要由四大关键材料组成,分别是正负极、电解液和电池隔膜^[1]。其中,隔膜的性能对于电池的整体性能有着至关重要的影响^[2]。随着锂电池能量密度的不断提高,对隔膜孔径大小及分布的均一以及力学强度的要求越来越高^[3]。孔径和分布的均匀性对电池性能有直接影响:小孔径会限制锂离子的透过性,增加电池内阻,降低整体性能;虽然大孔径增加了锂离子的透过性,但也可能导致锂枝晶穿透隔膜,造成短路甚至爆炸等安全问题。因此,控制孔径对于确保电池性能至关重要^[4],孔径分布越窄、越均匀,电池的电性能越好。但现有的标准主要关注于隔膜的厚度、孔隙率等参数,并没有特定的国家标准来规定锂电池隔膜的孔径尺寸。通常,锂电池隔膜的孔径要求小于1 μm ,大多数隔膜的孔径在0.01~0.05 μm ,具体孔径大小取决于电池的设计和应用需求^[5]。

湿法锂电池隔膜微孔的形成主要采用热致相分离法^[6]。隔膜制备过程需要使用高沸点溶剂白油和原料超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)粉末经双螺杆挤出机在高温条件共混得到均一熔体,熔体通过口模在冷辊上冷却,发生热致相分离(TIPS)得到铸片,铸片经过同步或异步热拉伸后使用二氯甲烷萃取成孔,再经干燥和热定型即得到湿法隔膜^[7]。由此可以看出,经热致相分离制备的铸片的微观结构是随后纵向和横向拉伸的基础,铸片的微观结构同时也影响着隔膜性能。在TIPS过程中,不同的相分离行为对微孔膜的最终结构和性能有重要影响^[8]。在以往的研究中,聚合物/稀释剂共混物的相分离主要通过使用不同种类的稀释剂来控制。然而,通过改变稀释剂来控制相界通常是有限的,因为只有少数材料如正烷烃和十氢萘可作为制备隔膜的稀释剂。Kim等^[9]采用TIPS工艺将聚乙烯/邻苯二甲酸二辛酯/异石蜡三元共混物制备成大孔膜,但是过程较复杂。

可以通过控制退火时间来操纵不同的相分离行为,从而可以更精细地控制TIPS的PE-UHMW膜的微孔结构^[10]。对聚合物来说,退火步骤是将处理对象加热到接近其熔点的温度,保持该条件一段时间,然后逐渐冷却。退火由两个重要过程组成,即等温和冷却过程^[11]。许多研究表明^[12],退火会导致

形态发生变化以减少结构缺陷,该过程被认为是分子链结构重排。例如Hedesi^[13]的研究表明,对于高密度聚乙烯,退火导致结晶相显著增加,Knoche等^[14]的研究表明退火温度的增加导致结晶度和链取向的显著增加,退火经常用于基础研究和工业加工,以改善聚烯烃的力学和热性能。因此,深入理解退火的内在机理,进而为PE-UHMW隔膜产品特定性能的提高提供更明确的方向,具有重要意义。

笔者基于TIPS法,利用聚合物/溶剂体系中存在液-液(L-L)相分离这一特性调节膜孔大小,通过增加退火步骤,制备了孔径可调的锂离子电池隔膜,并对其机理进行了研究。优势在于操作步骤简单,既解决了铸片挤出后一面接触冷辊一面接触空气形成的差异,又增加了隔膜力学强度,同时增大孔径。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW:工业级,黏均分子量150万,上海联乐化工科技有限公司;

50#白油:工业级,浙江正信石油科技有限公司;

二氯甲烷:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

无水乙醇:分析纯,优缔贸易(上海)有限公司;

去离子水:实验室自制。

1.2 主要仪器及设备

湿法隔膜成套设备:自制;

厚度测量仪:Millimar c1216,德国Mahr公司;

自动透气度测试仪:4340,美国Gurley公司;

烘箱:DGX-9053B-1,上海福玛实验设备有限公司;

电子天平:TP-213,赛多利斯丹佛公司;

万能材料试验机:3360,美国英斯特朗公司;

扫描电子显微镜(SEM):Merlin Compact,德国ZEISS公司;

差式扫描量热(DSC)分析仪:DSC 8000,美国PE公司;

X射线衍射(XRD)仪:XRD 6100,日本岛津公司;

孔径分布仪:PMI 5100,美国PMI公司;

高温凝胶渗透色谱(GPC)仪:Polymer PL-220,英国Polymer Char公司。

1.3 试样制备

1.3.1 PE-UHMW/白油铸片的制备

将黏均分子量为150万的PE-UHMW粉末和作为增塑剂和成孔剂的白油,在室温下用乳化机完全混合成含有20%PE-UHMW和80%白油的均一悬浮液,混合均匀的PE-UHMW/白油悬浮液以12.5 kg/h的流量由加料口加入双螺杆挤出机流延装置熔融共混,之后经模口挤出在冷辊上形成均匀的PE-UHMW/白油铸片,最后以1 m/min的速度收卷,制得厚度为0.80 mm左右的PE-UHMW/白油铸片。其中螺杆转速为60 r/min,熔体泵转速为30 r/min,熔体温度为210 °C,采用水冷机控制冷辊温度为(10±1) °C。

1.3.2 PE-UHMW/白油铸片的退火处理

把制备好的PE-UHMW/白油铸片裁成尺寸为10 cm×10 cm的正方形,夹在两张尺寸为12 cm×12 cm的方形PET膜中,再将其一起放在两个铁板模具之间,全部放入鼓风烘箱中退火一段时间,之后立即放入室温水浴冷却。根据PE-UHMW/白油铸片退火时间的不同,将退火处理后的PE-UHMW/白油铸片分别标记为A-0(未处理原样)、A-30(140 °C熔融后115 °C退火30 min)、A-60(140 °C熔融后115 °C退火60 min)。另外做了一组对照样品标记为R-60(未经熔融115 °C直接加热60 min)。

1.3.3 PE-UHMW/白油铸片的萃取与干燥

将PE-UHMW/白油铸片A-0, A-30, A-60和R-60放入二氯甲烷中进行超声萃取8 min。更换二氯甲烷后,循环萃取两次,以尽可能完全去除溶剂白油。继续用乙醇从膜中萃取二氯甲烷,重复萃取过程两次(同上),之后用水从铸片中继续萃取乙醇三次。最后,在室温下干燥PE-UHMW/白油铸片。提取和干燥后,铸片标记为EA-0, EA-30, EA-60, ER-60。

1.3.4 PE-UHMW锂离子电池隔膜的制备

将制备好的PE-UHMW/白油铸片A-0, A-30, A-60, R-60,依次放在双向拉伸机上用气动夹具夹持后,沿MD(纵向)和TD(横向)对PE-UHMW/白油铸片进行同步双向拉伸,拉伸温度为140 °C,两方向的恒定拉伸速率为800 mm/min,拉伸倍率为8×8。拉伸后的PE-UHMW膜固定在竹筐上张紧,放入二氯甲烷中萃取10 min,去除稀释剂白油。之后将拉伸萃取后的薄膜放入鼓风烘箱热定型,温度为

125 °C,时间为3 min,最终制得PE-UHMW锂离子电池隔膜,依次标记为MA-0, MA-30, MA-60, MR-60。

1.4 测试与表征

SEM测试:采用SEM观察铸片及PE-UHMW锂离子电池隔膜的表面形貌,测试电压为15 kV,测试前需喷金10 s,之后在样品室观察样品表面形貌。

分子量及分布测试:采用GPC仪测定铸片及PE-UHMW锂离子电池隔膜的分子量和分子量分布。

熔点及结晶度测试:采用DSC仪测定铸片及隔膜的熔点与结晶温度,称取5 mg PE-UHMW初生膜并密封于DSC坩埚中,首先,迅速将温度升至180 °C并保持恒温3 min,以消除热历史。然后以10 °C/min的速度将温度降至50 °C,然后以相同的速度升至180 °C。并通过方程式(1)计算结晶度 X_{DSC} :

$$X_{DSC} = \frac{\Delta H}{\Delta H_f} \quad (1)$$

式中: ΔH_f 为理论热焓293 J/g, ΔH 为测试得到的样品热焓。

XRD测试:在室温下使用XRD仪对铸片及隔膜的晶体结构演化进行测试。用于XRD测试的铸片剪成直径为2.5 mm的圆形放置在样品台上,为了增强样品的散射信号,将10层直径为2.5 mm的圆形PE-UHMW锂离子电池隔膜叠在一起,XRD测试中 2θ 从5°到50°,步长为8°/min。测试完成后数据用软件Jade 6.5分析得到结晶度和晶粒尺寸。

孔径分布测试:利用泡点法孔径测试仪来测试锂离子电池隔膜的孔径,通过公式(2)计算孔径:

$$D = \frac{4 \times \gamma \times \cos\theta}{p} \quad (2)$$

式中: D 为孔直径,μm; γ 为液体表面张力,mN/m; θ 为液体接触角; P 为气体压力,MPa。

PE-UHMW锂离子电池隔膜性能测试:①厚度按照GB/T 6672-2001测试。②透气率按照GB/T 36363-2018中的Gurley法进行测试。③拉伸强度、断裂伸长率按照GB/T 1040.3-2006测试,试样类型选取二型试样。④孔隙率按照GB/T 36363-2018测试。

2 结果与讨论

2.1 铸片与PE-UHMW膜的表面形貌

利用SEM对萃取后铸片的形貌进行了表征,

PE-UHMW/白油铸片萃取干燥后的贴辊面与背辊面形貌如图1所示。EA-0的贴辊面呈现小的颗粒状结构,而其背辊面的颗粒状结构尺寸较大。颗粒尺寸与冷却速率有关,贴辊面与金属接触冷却速率快,晶体生长时间不足,晶体尺寸小;而背辊面与空气接触,冷却速率慢,晶体生长时间相对充分,颗粒尺寸较大。铸片经退火处理,样品先加热至熔点以上消除两面形貌差异,且双面均在水中冷却,故两面形貌一致。另外,EA-30和EA-60样品晶体生长足够充分,所以两面均呈现大颗粒结构。ER-60样品未加热至熔点以上,贴辊面与背辊面的形貌差异未消除。

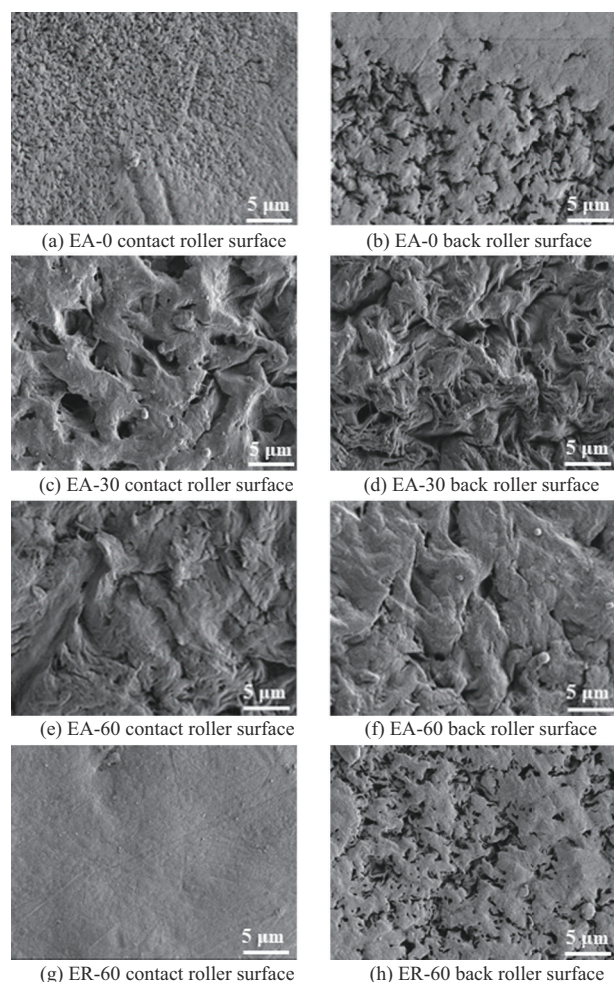


图1 萃取后PE-UHMW/白油铸片的SEM照片

Fig. 1 SEM photos of PE-UHMW/white oil casting after extraction

随后将PE-UHMW白油铸片进行双向拉伸,制备的隔膜形貌如图2所示。4个样品隔膜均呈现出纤维经络结构。其中,对试样与空白样可见明显的未撕裂的粗纤维结构,而退火后的样品MA-30与MA-60的微纤结构均匀,粗纤维结构少。

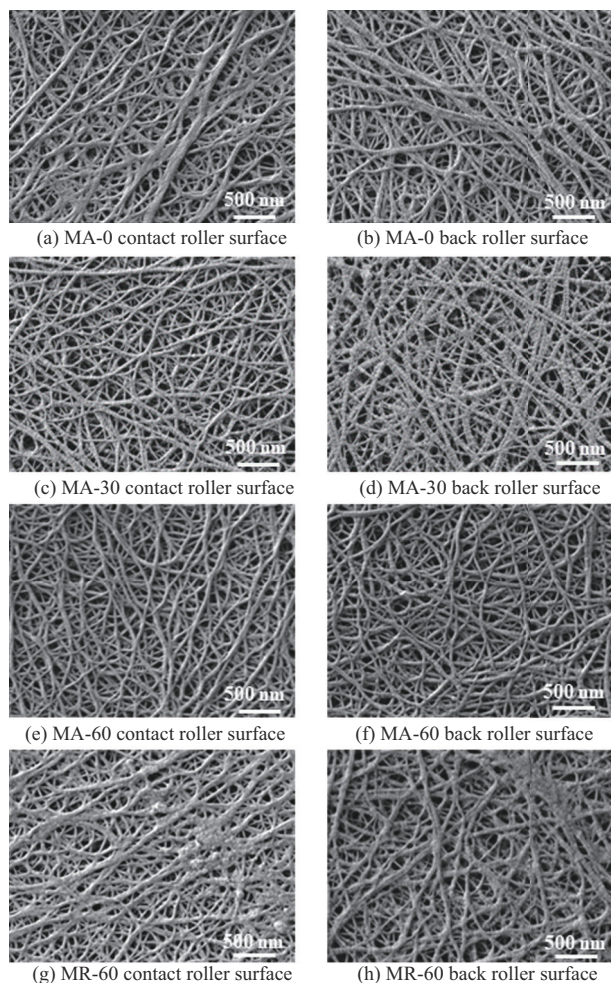


图2 PE-UHMW锂离子电池隔膜的SEM照片

Fig. 2 SEM photos of PE-UHMW lithium-ion battery separator

2.2 PE-UHMW铸片及隔膜的分子量及分布

利用GPC仪对PE-UHMW树脂、铸片进行分子量及分布测试,测试数据列于表1,结果如图3所示。以表1的重均分子量(M_w)计算,树脂制备成铸片后,分子量降解了14.7%~23.0%。分子量降解主要由螺杆挤出机的机械剪切和热降解引起。螺杆加工后铸片的分子量分布变窄,且退火处理没有对分子量产生明显降解现象。

PE-UHMW铸片经过热拉伸和热定型得到PE-UHMW隔膜,因拉伸过程中的热氧化降解的原因,分子量在铸片的基础上再降解1.6%~14.1%。退火处理的样品MA-30,MA-60与未退火样品MA-0,分子量没有明显差异。总之,从分子量的角度来说,退火过程是将样品重新加热,存在分子量热氧化降解的风险,不过从GPC测试来看,退火过程不会对分子链降解产生明显影响。图4为隔膜的分子量分布图。表2为隔膜的分子量及分子量分布数据。

表1 树脂及萃取后铸片的分子量及分子量分布数据

Tab. 1 Molecular weight and molecular weight distribution data of resin and extracted cast pieces

Samples	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	M_w/M_n
PE-UHMW	815 700	145 500	5.61
EA-0	628 300	113 100	5.50
EA-30	667 700	144 800	4.61
EA-60	676 000	150 200	4.50
ER-60	695 800	153 700	4.53

Notes: M_w is weight-average molecular weight; M_n is number-average molecular weight; M_w/M_n is molecular weight distribution.

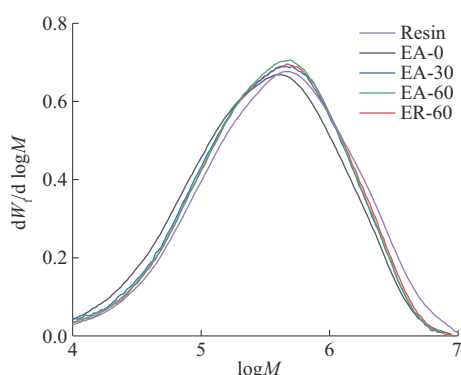


图3 树脂及萃取后铸片的分子量分布图

Fig. 3 Molecular weight distribution of resin and extracted cast sheet

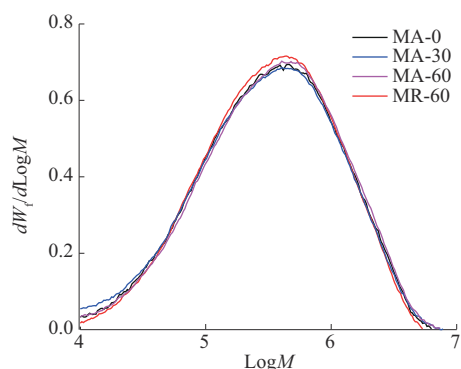


图4 隔膜的分子量分布图

Fig. 4 Molecular weight distribution diagram of diaphragm

表2 隔膜的分子量及分子量分布数据

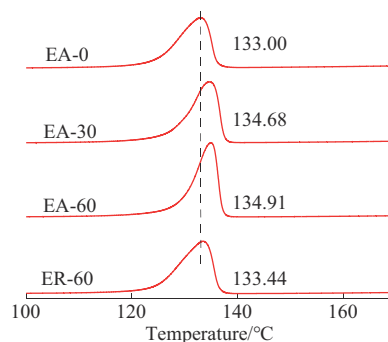
Tab. 2 Molecular weight and molecular weight distribution data of diaphragm

Samples	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	M_w/M_n
MA-0	618 000	129 300	4.78
MA-30	615 900	123 000	5.01
MA-60	648 000	141 200	4.59
MR-60	597 800	146 900	4.07

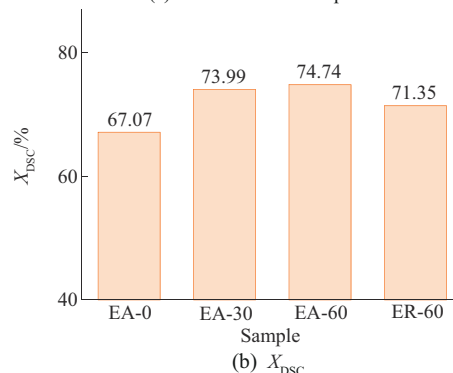
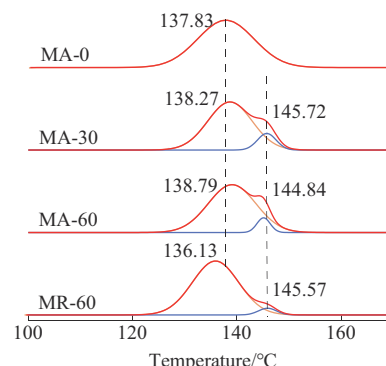
2.3 PE-UHMW 铸片及隔膜的热力学性能

通过DSC表征了铸片及隔膜的热力学性质,如图5所示。根据 Thomson-Gibbs 方程^[15],晶片厚度(d_c)见式(3):

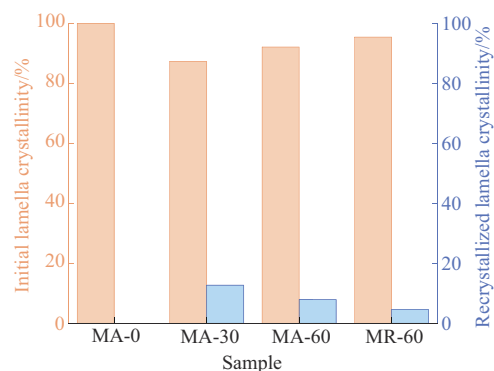
$$d_c = \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f} \left(1 - \frac{T_m}{T_m^0}\right)^{-1} \quad (3)$$



(a) DSC curves of cast pieces

(b) X_{DSC} 

(c) DSC curves of membranes



(d) Crystallinity of original lamella and recrystallized lamella

图5 铸片及隔膜的DSC图

Fig. 5 DSC diagram of cast sheet and membrane

式中: $T_m^0=418.95$ K, 为无限大聚乙烯晶体的外推平衡熔点温度; T_m 为DSC曲线中熔化峰值绝对温度; $\sigma_e = 9.3 \times 10^{-2}$ J/m², 是片晶表面自由能; $\Delta h_f =$

$2.8 \times 10^8 \text{ J/m}^3$, 为单位体积的热焓。

退火后的铸片熔点升高,由式(3)可知,退火后片晶厚度增加。退火时间越长,熔点越高说明片晶厚度越大。图5a显示对比样ER-60熔点较EA-0高,但较EA-30/-60低,说明退火过程由熔点温度下降至退火温度,这一过程分子链运动能力强、晶体完善。而ER-60由室温升至退火温度,分子链运动能力相对较差,故晶体完善程度相较退火过程的样品差,但较未退火样品好。这一点从结晶度上也可以得到验证,图5b铸片结晶度 X_{sc} 显示退火时间越长,结晶度越高。ER-60的结晶度较退火样品低,而较未退火样品高。

PE-UHMW膜片拉伸后的DSC曲线见图5c,退火后的样品在高温侧出现明显的肩峰。拉伸过程中原始的大块片晶经拉伸应力作用破碎、应力致熔融等效使分子链发生取向生成伸直链晶体。文献指出,138℃附近的熔融峰为折叠链晶,而高温侧145℃附近的熔融峰为伸直链晶^[16]。通过高斯分峰拟合可以得到高温侧熔融峰面积比,可近似代表伸直链晶含量,如图5d。铸片退火后伸直链晶占比增加,说明退火有利于折叠链晶向伸直链晶转化,其中退火30 min伸直链晶占比最高。推测可能是退火过程使结晶完善程度增加,实现部分解缠结作用,有利于伸直链晶转化率的提高;然而高温下退火时间过长,随着分子链运动,缠结度反而会增加,导致MA-60的伸直链晶转化率下降。MA-0和MR-60在高温侧的峰小,说明伸直链晶转化率低。

2.4 PE-UHMW铸片的XRD测试

通过XRD研究了退火过程对铸片微观晶体的影响,结果如图6所示。图6a显示铸片具有典型的正交晶系特征峰(110)和(200)。通过软件Jade6.5分峰处理计算结晶度和每个晶面的晶粒尺寸,如图6b和图6c。可以看出,经过退火处理之后,铸片结晶度提高且晶粒尺寸也增加,表明在退火过程中,铸片的晶体进一步完善结晶,使得结晶度和晶粒尺寸增大,这与DSC测试结果类似。

2.5 PE-UHMW隔膜的孔径分布测试

对隔膜的孔径分布进行了测试,结果如图7所示。图7结果表明,铸片经退火后再拉伸的隔膜平均孔径增大且泡点即最大孔径减小。Liu等^[16]指出PE-UHMW/白油体系存在L-L相分离过程,在熔点

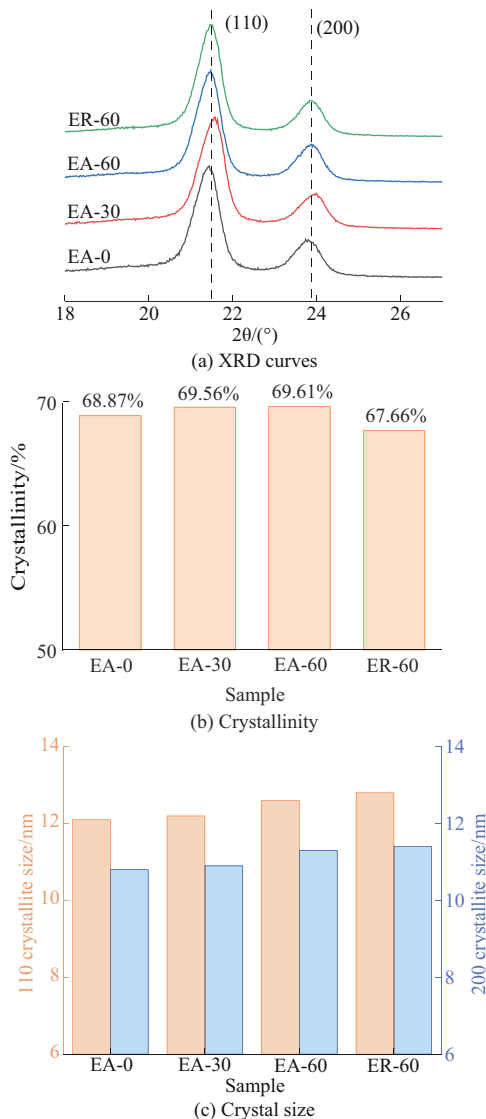


图6 铸片的XRD图

Fig. 6 XRD curves of cast sheet

温度以上为均一体系,随着温度降低,体系先经过L-L相分离,再到固-液相分离。退火过程是人为让PE-UHMW/白油体系处于L-L相分离区域中,退火过程中,L-L相分离是体系产生聚合物贫相(白油相)与聚合物富相,聚合物贫相为减少表面自由能而相互融合形成较大液滴。大液滴区域在拉伸过程中被扩大,随后白油被二氯甲烷萃取并形成较大的膜孔。总之,孔径测试表明退火处理有利于优化孔隙结构、增大孔径。

2.6 隔膜力学性能测试

隔膜力学性能测试如图8所示。隔膜力学强度主要由伸直链晶提供,DSC测试显示退火有利于折叠链晶向伸直链晶的转化,图8a和图8b退火后的隔

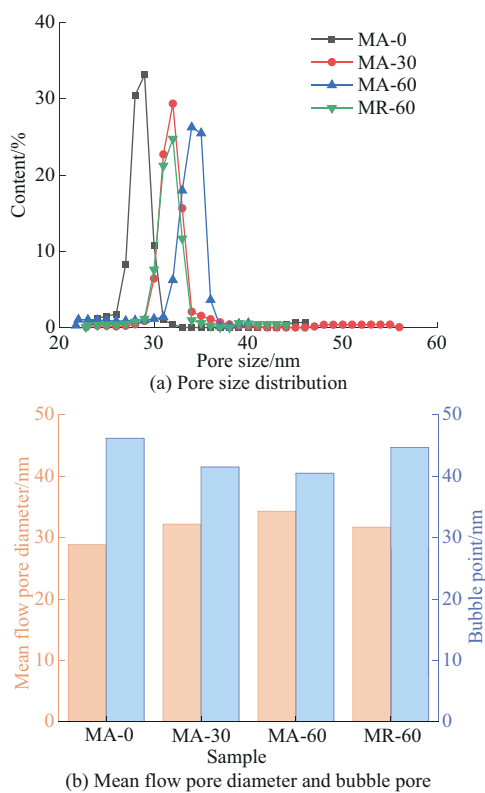


图7 孔径及孔径分布图

Fig. 7 Aperture and aperture distribution diagram

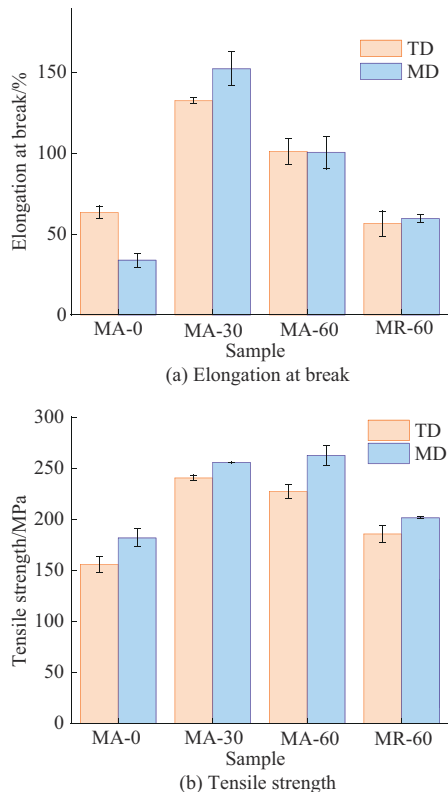


图8 隔膜的拉伸性能

Fig. 8 Tensile properties of membrane

膜断裂伸长率和力学强度均有所提高,表明退火过程提高了隔膜的力学性能,图5c显示EA-30伸直链晶转化率最高,图8a也显示该样品的断裂伸长率最高,图8b显示随着退火时间延长,力学性能提高不大,故退火30 min对隔膜性能提高效果最明显。

隔膜的其他基础性能见表3,退火30 min不会对隔膜的透气性与孔隙率产生明显影响,而退火时间过长会降低PE-UHMW隔膜的透气性,可能是随着聚合物贫相融合,孔的数量降低引起。参照样MR-60的孔隙率最低,这是因为铸片处理过程中参照样中的白油流出较多,而白油作为成孔剂其流失意味着隔膜孔隙的降低。

表3 隔膜基础性能数据表

Tab. 3 Fundamental data sheet of membrane

Samples	Thickness/ μm	Air permeability/ ($\text{s} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$)	Porosity/%
MA-0	5.74 $\pm$ 0.25	96.40 $\pm$ 3.46	46.12 $\pm$ 2.75
MA-30	6.02 $\pm$ 0.22	90.07 $\pm$ 3.33	47.47 $\pm$ 4.32
MA-60	5.83 $\pm$ 0.19	124.17 $\pm$ 3.87	45.54 $\pm$ 2.09
MR-60	5.92 $\pm$ 0.14	102.36 $\pm$ 6.88	37.18 $\pm$ 3.27

基于铸片与隔膜的表面形貌和结晶分析结果,绘制了铸片退火过程机理示意图,见图9所示:即在铸片退火过程中,一部分非晶区经熔融重结晶转变为片晶结构,铸片的晶体进一步完善结晶,从而使隔膜性能进一步提高。

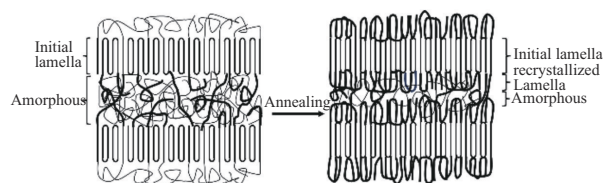


图9 退火机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of annealing mechanism

3 结论

(1)铸片退火步骤人为延长了聚合物/溶剂体系中液-液(L-L)相分离的时间,L-L相分离产生的聚合物贫相会相互融合,降低其表面能,导致铸片中的孔隙变大。

(2)退火也延长了结晶时间从而使得铸片晶体结构更加完善。

(3)铸片的性能会传导并决定膜的性能,因此铸片退火后隔膜孔径变大,同时隔膜力学性能也有提高,如断裂伸长率、拉伸强度。

参考文献

- [1] WEISS M, RUESS R, KASNATSCHEEW J, et al. Fast charging of lithium-ion batteries: A review of materials aspects[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(33). DOI:10.1002/aenm.202101126.
- [2] 雷世龙. 聚烯烃在锂离子电池隔膜领域的应用进展[J]. *石油化工*, 2024, 53(5):752–763.
LEI Shilong. Application progress of polyolefin in lithium ion battery separators[J]. *Petrochemical technology*, 2024, 53(5): 752–763.
- [3] 大桥正宽, 近藤孝彦. 聚烯烃微多孔膜: CN1767948A[P]. 2022-05-27.
OHASHI Masahiro, KONDO Takahiko. Polyolefin microporous membrane: CN1767948A[P]. 2022-05-27.
- [4] 谢新春. 不同孔型结构对UHMWPE微孔膜力学性能和电化学性能的影响[J]. *塑料工业*, 2023, 51(2):147–152, 160.
XIE Xinchun. The effect of different pore structures on the mechanical and electrochemical properties of the uhmwpe membranes[J]. *China Plastic Industry*, 2023, 51(2):147–152, 160.
- [5] LIU Y Y, ZHU Y Y, CUI Y. Challenges and opportunities towards fast-charging battery materials[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(7): 540–550.
- [6] ZHAO C S, HE J Y, LI J W, et al. Preparation and properties of UHMWPE microporous membrane for lithium ion battery diaphragm[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 324(1). DOI:10.1088/1757-899X/324/1/012089.
- [7] LAGADEC M F, ZAHN R, WOOD V. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(1):16–25.
- [8] BABIKER D M D, WAN C, MANSOOR B, et al. Superior lithium battery separator with extraordinary electrochemical performance and thermal stability based on hybrid UHMWPE/SiO₂ nanocomposites via the scalable biaxial stretching process[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021. DOI:10.1016/j.compositesb.2021.108658.
- [9] KIM L, KIM C. A novel method for the pore size control of the battery separator using the phase instability of the ternary mixtures [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, 44 (15):2 025–2 034.
- [10] LI Y J, ZHANG G, CHEN B, et al. Understanding the separator pore size inhibition effect on lithium dendrite via phase-field simulations[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(6):3 287–3 290.
- [11] LU P D, HE T. Annealing behavior of ultrahigh molecular weight polyethylene investigated by confocal micro-Raman spectroscopy combined with two-dimensional correlation spectroscopy[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2017, 22(1):17–26.
- [12] TIAN M, LOOS J. Investigations of morphological changes during annealing of polyethylene single crystals[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, 39(7):763–770.
- [13] HEDESIU C, DEMCO D E, KLEPPINGER R, et al. The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene[J]. *Polymer*, 2007, 48(3):763–777.
- [14] KNOCH T, LUND R, PRYMAK O, et al. Effect of annealing temperature on pore formation in preparation of advanced polyethylene battery separator membranes[J]. *Materials Today Communications*, 2016, 8:23–30.
- [15] VISCO A, YOUSEF S, GALTIERI G, et al. Thermal, mechanical and rheological behaviors of nanocomposites based on UHMWPE/paraffin oil/carbon nanofiller obtained by using different dispersion techniques[J]. *Jom*, 2016, 68:1 078–1 089.
- [16] LIU S, YU W, ZHOU C. Tuning the water permeability of ultrahigh molecular weight polyethylene microporous membrane by molecular self-assembly and flow field[J]. *Polymer*, 2014, 22(10): 2 048–2 057.
- [17] TANG Lingling, QUAN Jiayou, MAO Hanjun, et al. Effect of annealing on UHMWPE wet process lithium ion battery separators [J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(8):2 113–2 124.