

# 高纯氧化铝涂覆层对锂电池聚乙烯隔膜的影响

张瑞珠<sup>1</sup>, 冯家赫<sup>1</sup>, 李炎炎<sup>1</sup>, 马淑云<sup>2</sup>

(1.华北水利水电大学, 郑州 450045; 2.河南天马新材料股份有限公司, 郑州 450041)

**摘要:** **目的** 提高电池隔膜的安全性能。**方法** 采用聚乙烯隔膜为基膜, 用聚丙烯酸酯和高纯氧化铝制备涂覆液, 研发出单侧的高纯氧化铝涂层隔膜, 用穿刺力测试仪 CCY-02 检测隔膜的穿刺强度, 用 XLW 智能电子拉伸力试验机测定隔膜的拉伸强度, 用 TQD-G1 透气度测试仪检测隔膜的透气度, 并称量计算隔膜吸液率, 室温下采用 RSY-R1 热缩实验仪检测隔膜的热缩性, 研究了涂覆层的引入对隔膜机械性能、热稳定性、透气度以及水分含量等的影响, 并通过傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、X 射线能谱分析仪 (EDS) 及扫描电镜 (SEM) 对复合隔膜的成分及微观形貌进行表征。**结果** 引入高纯氧化铝涂覆层后, 复合隔膜的综合性能得到明显改善, 当涂覆溶液中聚丙烯酸酯的添加量为 6%、高纯氧化铝的添加量为 40% 时, 隔膜的整体性能达到最佳, 耐穿刺强度值到达 785 g, 横向拉伸强度为 158.6 MPa, 纵向拉伸强度为 121.7 MPa, 透气度为 263 s/100 mL, 吸液率为 300%; 在 130 °C 的真空条件下保存 1 h, 其横向热收缩为 2.18%, 纵向收缩为 0.83%。对涂覆前后的电池隔膜进行微观表征发现, 经高纯氧化铝涂覆后的隔膜表面形成了分布均匀的微孔结构, 对锂离子在正负两极之间的转移起到促进作用。**结论** 由于氧化铝本身的物化特性, 对锂电池隔膜的耐热性有一定的提高, 引入高纯氧化铝涂覆层后, 锂离子电池隔膜的综合性能得到了极大改善。

**关键词:** 锂电池; 聚乙烯; 高纯氧化铝; 聚丙烯酸酯; 涂层; 复合隔膜

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0162-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.016

## Effect of High Purity Alumina Coating on Polyethylene Diaphragm of Lithium Battery

ZHANG Rui-zhu<sup>1</sup>, FENG Jia-he<sup>1</sup>, LI Yan-yan<sup>1</sup>, MA Shu-yun<sup>2</sup>

(1.North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China;

2.Henan Tianma New Material Co., Ltd, Zhengzhou 450041, China)

**ABSTRACT:** To improve the safety performance of the battery diaphragm, polyethylene diaphragm is used as base membrane, polyacrylate and alumina are used as coating solution to develop one side high purity alumina coating diaphragm. Puncture strength of diaphragm is measured by CCY-02 puncture force tester, tensile strength of diaphragm is measured by XLW

收稿日期: 2020-09-04; 修订日期: 2020-11-20

Received: 2020-09-04; Revised: 2020-11-20

**基金项目:** 郑州市重点实验室资助项目 ([2014]3-10); 河南省工程技术研究中心资助项目 (2016-221-35); 第三批智汇郑州 1125·聚才计划-创新紧缺人才资助项目 ([2018]-45-15)

**Fund:** Supported by the Fund of Key Laboratory of Zhengzhou City ([2014]3-10), the Fund of Henan Province Engineering Technology Research Center (2016-221-35), the Third Batch of Zhihui Zhengzhou 1125·Jucai Plan-Innovation Shortage of Talents Foundation ([2018]-45-15)

**作者简介:** 张瑞珠 (1963—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面防护。

**Biography:** ZHANG Rui-zhu (1963—), Female, Ph. D., Professor, Research focus: material surface protection.

**引文格式:** 张瑞珠, 冯家赫, 李炎炎, 等. 高纯氧化铝涂覆层对锂电池聚乙烯隔膜的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 162-168.

ZHANG Rui-zhu, FENG Jia-he, LI Yan-yan, et al. Effect of high purity alumina coating on polyethylene diaphragm of lithium battery[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 162-168.

intelligent electronic tensile force tester, permeability of diaphragm is measured by TQD-G1 air permeability tester, liquid absorption rate of diaphragm is calculated by weighing; thermal shrinkage of diaphragm is detected by RSY-R1 thermal shrinkage tester at room temperature to study the mechanical properties, thermal stability, air permeability and moisture content of diaphragm by introducing coating layer. The microscopic characterization of the composite diaphragm was studied by FTIR, EDS, and SEM. After the high purity alumina coating was introduced, the comprehensive performance of the composite diaphragm is obviously improved: When the amount of polyacrylate in the coated solution is 6% and the amount of pure alumina is 40%, the overall performance of the diaphragm is optimal, puncture strength reached 785 g, transverse tensile strength of 158.6 MPa with the longitudinal tensile strength of 121.7 MPa, air permeability of 263 s/100 mL, the suction rate of 300%. Under vacuum at 130 °C for 1 h, the transverse thermal contraction is 2.18%, vertical collection shrink is 0.83%. The results of analysis the component and microscopic characterization of the composite diaphragm show that the surface of the modified membrane forms a well-distributed microporous structure, which promotes the transfer of lithium ions between positive and negative poles. Because of the physicochemical characteristics of alumina, the heat resistance of lithium battery diaphragm is improved. Therefore, the high purity alumina composite diaphragm plays a positive role. In general, the comprehensive performance of lithium ion battery diaphragm is greatly improved after the introduction of high purity alumina coating.

**KEY WORDS:** lithium battery; polyethylene; high purity alumina; polyacrylate; coating; composite diaphragm

随着科学技术的快速发展,电池在诸多行业中的应用愈加广泛。锂离子电池因其诸多优点,如长的循环寿命、较大的能量密度以及高工作电压,已成功应用在手机、电脑等电子设备中<sup>[1]</sup>。响应国家节能减排的号召,绿色电动汽车逐渐有了很大的市场,进一步促进了锂离子电池的发展,但这对锂电电子电池相关材料的要求将更严格。考虑到要践行绿色发展,扩大新能源汽车的市场需求势在必行,而这将会要求锂离子电池拥有更高的性能<sup>[2-4]</sup>。锂离子电池的组成部分主要包括正负极、隔膜及电解质。隔膜把正负两极分开,防止两极接触,保证电池内部不会短路,同时,实现锂离子在正负极之间的自由移动,防止电子通过<sup>[5-6]</sup>。电池容量的大小、使用安全及寿命长短等特性,很大程度上取决于隔膜性能的好坏<sup>[7-9]</sup>。锂离子电池在充放电过程中会产生大量热,为保证电池在高温下的安全性,隔膜必须具有优异的耐高温性能<sup>[10-11]</sup>。因此,需要对锂离子电池隔膜进行优化升级。Xue 等<sup>[12]</sup>开发了一种应用于电池隔膜的多功能涂层。结果表明,此涂层的存在抑制了  $\text{Li}_2\text{S}$  绝缘层的形成,并使硫正极实现超快速的充放。另外,该涂层有很强的吸附力,可以阻止多硫化锂移动到锂负极一侧,从而提高硫正极的循环寿命。Cheng 等<sup>[13]</sup>制备了多孔碳纳米片复合材料,并使用该复合材料修饰了电池隔膜。结果表明,经过修饰的电池隔膜,不仅可以阻挡多硫化物的移动,还能起到电催化剂的作用,催化转化了被拦截的多硫化物。Huang 等<sup>[14]</sup>制备了一种复合纳米纤维膜,该膜的孔隙率高,抗拉伸强度也很高,有望用于高性能锂离子电池。由此可见,为满足隔膜在高性能电池中的应用,对隔膜改性的有效方法之一是引入涂覆层。

目前,锂离子电池隔膜基体主要是聚乙烯和聚丙

烯,但聚烯烃的熔点相对较低,聚乙烯在 128~135 °C 发生熔化,聚丙烯的熔化温度为 150~160 °C,电池在大功率充放电时,会局部放热,而温度升高到 120 °C 时,隔膜会出现闭孔现象;150 °C 时,隔膜熔化,正负极接触,电池出现热失控,进而引发电池爆炸。因此,需要性能更好的隔膜来提高锂电池的安全性<sup>[15-18]</sup>。湿法制备的聚乙烯是隔膜中常见的材料,本文在以聚乙烯为基膜的基础上,采用聚丙烯酸酯作为胶黏剂,涂覆一定量的高纯氧化铝,制备了高纯氧化铝涂覆层,并检测复合隔膜的相关性能。本文介绍的高纯氧化铝涂覆层复合隔膜,拥有较高的穿刺强度、拉伸强度和吸液率,这在保证高性能锂电池的安全方面具有重要意义。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验原料包括:聚乙烯隔膜(广州荣东化工有限公司),聚丙烯酸钠(分散剂,济南中北精细化工有限公司),聚丙烯酸酯(胶黏剂,杭州腾讯涂层有限公司),羧甲基纤维素(增稠剂,河南省上广精细化工有限公司),十二碳炔二醇聚醚(润湿剂,天津赫普菲乐新材料有限公司),氧化铝粉体(河南天马新材料股份有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 高纯氧化铝的制备

以进口优质高纯三水铝石为原料,加入复合矿化剂,利用特殊工艺,经 1650 °C 高温转相,提纯后经解聚、浮选制成高纯氧化铝,其纯度达到 99.95%,

铁质量浓度低于 100 mg/L。高纯氧化铝粒度分布窄,能减少隔膜的堵孔,晶体形貌为类球形,不仅能对隔膜基体的粘附强度起到促进作用,也能满足不同的水性料浆体系,且久置不沉降。

### 1.2.2 聚乙烯复合隔膜的制备

采用聚丙烯酸酯作为胶黏剂,高纯氧化铝作为无机增强剂,将两者按照一定比例,在分散剂、增稠剂、润湿剂的作用下制成涂覆溶液。把表面干净的细铜丝缠在玻璃棒上,用其将制成的涂覆液缓慢均匀地涂覆在聚乙烯表面,在 70 °C 下真空干燥 6 h,得到复合隔膜。

### 1.2.3 复合隔膜性能测试及微观表征

1) 穿刺强度测试。将复合隔膜剪成直径  $\phi=100$  mm 的样膜,在室温条件下采用穿刺力测试仪 CCY-02 检测隔膜的穿刺强度。用固定夹环固定试片,然后在 50 mm/min 的速度下,用  $r=0.5$  mm 的球形钢针顶刺隔膜,穿透试片的最大负荷作为测试结果。每组做 5 次试验,以平均值作为最终结果。

2) 拉伸强度测试。将复合隔膜剪成 200 mm×40 mm 的样条,拉伸速率设定为 25 mm/min,在室温环境下用拉伸力试验机测定隔膜的横向拉伸强度和纵向拉伸强度。每组用 5 个样品测试,以平均值作为最终结果。

3) 透气度测试。将复合隔膜剪成直径  $\phi=50$  mm 的样膜,在室温下采用 TQD-G1 透气度测试仪检测隔膜的透气度。调节测仪器,保证试样两侧具有稳定的压差(800 Pa),时间设定为 1 min,测量垂直通过试样单位面积的气体流量,计算透气度。每组检测 5 个试样,以平均值作为最终结果。

4) 吸液率测试。将复合隔膜剪成 30 mm×30 mm 的待测试样,70 °C 下真空干燥 6 h,称量记为  $m_0$ ,然后用电解液充分浸泡隔膜 2 h,将隔膜取出,并去除多余电解液,再次称量,记为  $m_1$ ,计算公式如式(1)所示。每组检测 5 个试样,以平均值作为最终结果。

$$\text{LAR} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

5) 热缩性能测试。将复合隔膜剪成 100 mm×100 mm 的待测试样,在室温下采用 RSY-R1 热缩实验仪检测隔膜的热缩性,设定温度为 130 °C,保温时间为 1 h,每组测量选取 5 个样品,以平均值作为最终结果。

6) 复合隔膜的成分检测。采用傅里叶变换红外光谱仪和 X 射线能谱仪对复合隔膜的表面成分进行检测,红外光谱检测前需用无水乙醇对试样表面进行清洗;X 射线能谱检测前,需用离子溅射仪对试样进行喷金处理。

7) 微观表征。用 EM-30 扫描电镜对复合隔膜进行微观表征,表征前,样品需在 60 °C 条件下真空干

燥 2 h,然后用离子溅射仪对隔膜试样喷金,之后进行复合隔膜的微观表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化铝含量对隔膜性能的影响

涂覆溶液中含有聚丙烯酸酯、氧化铝粉体等物质,而这两种物质的含量对隔膜的性能有很大的影响。前期实验发现,当聚丙烯酸酯的含量较少时,涂层与基膜的粘结力较小;含量较多时,会导致氧化铝粉体团聚,形成大颗粒,堵塞隔膜孔隙。综上,结合实验数据,初步选取涂覆溶液中聚丙烯酸酯的质量分数为 6%,以此展开氧化铝含量影响隔膜性能的研究。

#### 2.1.1 氧化铝含量对隔膜穿刺强度的影响

由图 1 可知,复合隔膜的穿刺强度随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的不断提高而增大,不仅提高了隔膜抗击穿的能力,有效减小了正负极接触的概率,也在一定程度上保证了锂电池的安全性。这是因为,涂覆层中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有很高的硬度,且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒径较小,分布均匀,其表面效应显著,因此表现出极佳的塑性和韧性,增强了隔膜的抗冲击性能<sup>[19]</sup>。但实验发现,当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量比较少时,其对隔膜性能增益不大,若  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量过高,当其质量分数超过 40% 时,氧化铝颗粒团聚倾向增大,穿刺强度虽有所增加,但隔膜的其他性能会随之下降。

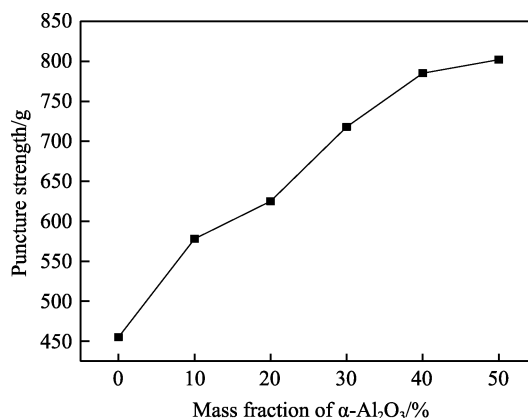


图 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量对隔膜穿刺强度的影响  
Fig.1 Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on puncture strength of diaphragm

#### 2.1.2 氧化铝含量对隔膜拉伸强度的影响

由图 2 可知,随着氧化铝的不断增多,隔膜的横向拉伸强度先增加、后减少,最大达到 158.6 MPa;纵向拉伸强度也是先增后减,最大达到 121.7 MPa。这主要是因为,聚丙烯酸酯与氧化铝之间在次键力的作用下形成氢键结合,隔膜在强结合力的作用下,形成网状结构,增大了隔膜内聚力,因此复合隔膜的拉伸强度得到明显提高<sup>[20-22]</sup>。由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量不断增加,团聚现象严重,颗粒分散不均,降低了分子之间的范

德华力，从而产生大量应力集中点，隔膜受力不均，拉伸强度也随之降低。

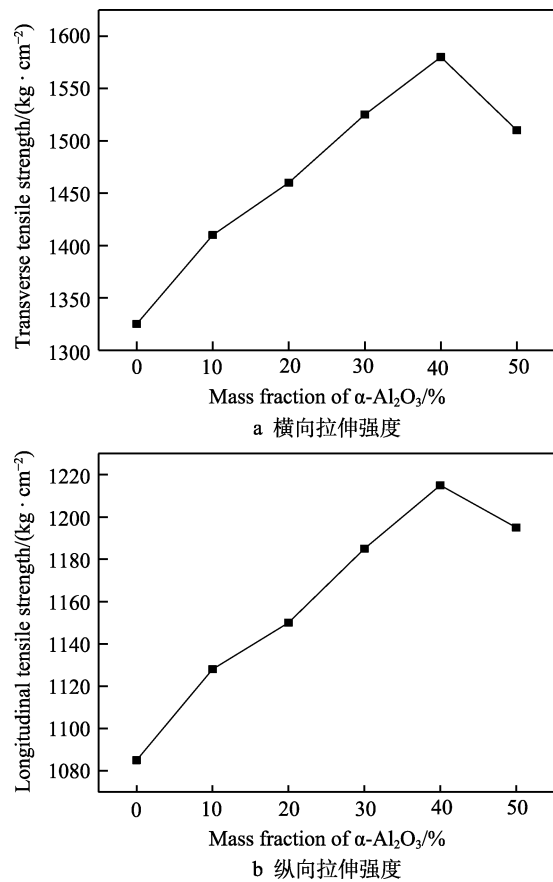


图 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量对隔膜拉伸强度的影响  
Fig.2 Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on tensile strength of diaphragm:  
a) transverse tensile strength; b) longitudinal tensile strength

### 2.1.3 氧化铝含量对隔膜透气度的影响

由图 3 可知，随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的不断增加，隔膜的透气度增加很快，当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数超过 40% 时，透气度又逐渐下降。这主要是因为，在隔膜表面均匀附着的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒，不仅能够改善孔径的分布，也为隔膜提供了更大的比表面积，以及提供了更多的活性

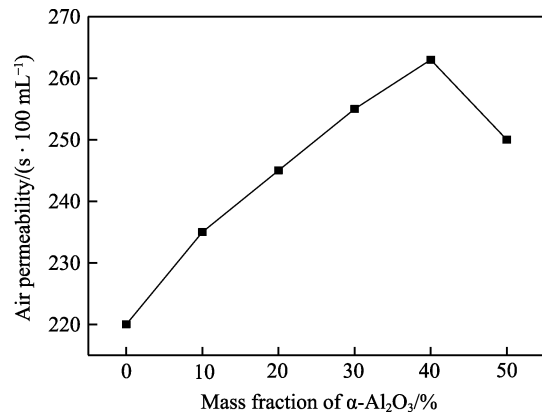


图 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量对隔膜透气度的影响  
Fig.3 Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on permeability of diaphragm

位，同时提供了更多的孔洞给电解液<sup>[23-24]</sup>。当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量继续增加，超过 40% 时，则会导致严重的颗粒团聚现象，大颗粒会堵塞孔径，从而使隔膜的透气度又有所降低。

### 2.1.4 氧化铝含量对隔膜吸液率的影响

由表 1 可知， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入可以提高隔膜的吸液率，而隔膜具有一定的吸液量才能保证锂离子的传输。当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数从 0% 提高到 20% 时，隔膜的吸液率有很大的改善，这主要是因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面含有大量亲水性的羟基，这提高了电解液对隔膜的润湿性，从而提高隔膜的吸液率<sup>[25-27]</sup>。当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数从 20% 提高到 40% 时，隔膜的吸液率虽然有所增加，但增速缓慢。继续增加  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，涂覆液中的聚丙烯酸酯含量也逐渐增多，高黏度的聚丙烯酸酯会包覆部分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子，并改变其表面性质，使其失去亲水能力，从而又降低了隔膜的吸液率。

表 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量对隔膜吸液率的影响  
Tab.1 Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on suction rate of diaphragm

Mass fraction of $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /wt%	Liquid absorption rate/%
0	187
10	246
20	273
30	287
40	300
50	295

### 2.1.5 氧化铝含量对隔膜热收缩性能的影响

隔膜的收缩率较大，在高温环境下会导致热失控，影响电池的正常使用<sup>[28]</sup>。由表 2 可知，在试验温度为 130  $^{\circ}\text{C}$ 、处理时间为 1 h 的条件下，复合隔膜的横向热收缩与纵向热收缩都随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增大而减小，这是因为含黏性的聚丙烯酸酯可以使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒牢固地附着在基膜表面<sup>[29-30]</sup>，此外， $\text{Al}_2\text{O}_3$  本身熔点就很高，可以有效提高隔膜的耐热性，并且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒与聚丙烯酸酯能形成多孔网络结构，可以抑制隔膜的变形，因此隔膜的热收缩率降低。隔膜的收缩率

表 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量对隔膜热收缩性能的影响  
Tab.2 Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on thermal shrinkage of diaphragm

Mass fraction of $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /wt%	Transverse thermal shrinkage/%	Longitudinal thermal shrinkage/%
0	2.93	1.25
10	2.56	1.00
20	2.45	0.96
30	2.33	0.89
40	2.18	0.83
50	2.00	0.76

较大,在高温环境下会导致热失控,当电池内部的温度持续上升,并达到聚乙烯的熔点时,隔膜会产生热关闭作用<sup>[31]</sup>,阻断正负极之间离子传递,保证电池的安全。

综合考虑  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量对隔膜穿刺强度、拉伸强度、透气度、吸液率、热收缩性等的影响,实验确定了涂覆液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数达到 40% 时,复合隔膜的综合性能达到最佳,耐穿刺强度值达到 770 g,横向拉伸强度与纵向拉伸强度分别达到 158.6 MPa 和 121.7 MPa,透气度达到 263 s/100 mL,吸液率达到 300%。同时,隔膜的横向热收缩为 2.18%,纵向热收缩为 0.83%,而锂电池隔膜行业规定隔膜的热收缩要低于  $\leq 6\%$ ,显然,复合隔膜具有很好的热收缩性能。

## 2.2 聚丙烯酸酯含量对隔膜性能的影响

实验所配浆料使用的胶黏剂是聚丙烯酸酯,其含量对复合隔膜的相关性能也有一定的影响。结合实验,聚丙烯酸酯含量主要对隔膜的孔隙率、穿刺强度有显著的影响。选取涂覆液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数为 40%,研究聚丙烯酸酯在涂覆液中其质量分数(0%、2%、4%、6%、8%、10%)对隔膜孔隙率及穿刺强度的影响。

由表 3 可知,聚丙烯酸酯能够提高涂覆液的黏度,而隔膜的孔隙率则是先增后减。聚丙烯酸酯的骨架结构,可以阻碍相邻粒子互相靠近,从而使粒子之间的范德华力减小,增加了涂覆液的流动性,并提高其稳定性<sup>[32-33]</sup>,也能促进涂覆液中的粒子分布均匀,提高隔膜的孔隙率。当聚丙烯酸酯的质量分数超过 6% 时,由于其自身的黏性,涂覆液的黏度迅速升高,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒容易堆积在聚乙烯隔膜的孔道中,形成局部致密区<sup>[34]</sup>,隔膜的孔隙率也随之降低。而隔膜的穿刺强度却随着聚丙烯酸酯含量的增多而随之增加。这主要是因为,聚丙烯酸酯具有立体稳定的作用,使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒均匀分散开<sup>[35]</sup>。另外,聚丙烯酸酯可以增强涂覆液的粘结力,改善组织,使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒分散渗透至基膜,形成质地致密的网状结构,提高隔膜的穿刺强度。

表 3 聚丙烯酸酯含量对隔膜性能的影响

Tab.3 Effect of polyacrylate content on diaphragm properties

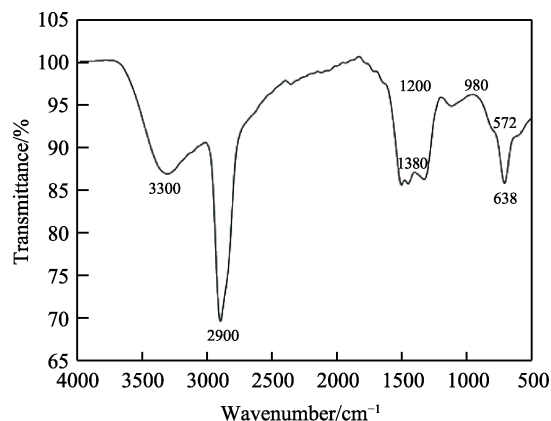
Mass fraction of polyacrylic ester/wt%	Porosity/%	Puncture strength/g
0	40.3	460
2	41.5	580
4	43.2	690
6	46.1	780
8	42.7	805
10	40.5	810

综合考虑聚丙烯酸酯含量对隔膜性能的影响,实验确定涂覆体系中聚丙烯酸酯的最佳添加量为 6%,

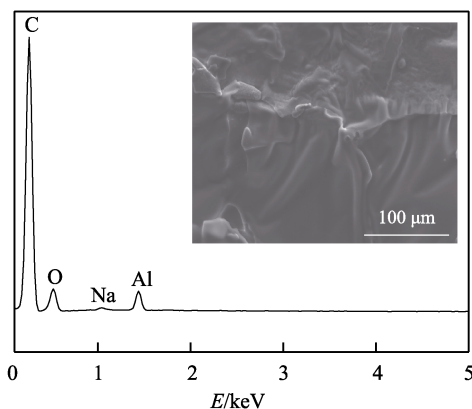
此时隔膜的孔隙率为 46.1%,耐穿刺强度值为 792 g。

## 2.3 复合隔膜成分分析

图 4 为复合隔膜的成分分析图。从图 4a 中可以看出,在  $572\text{ cm}^{-1}$  和  $638\text{ cm}^{-1}$  周围出现的吸收峰为氧化铝自身的特征峰,说明氧化铝很好地附着在聚乙烯隔膜上,从而提高隔膜的相关性能; $980\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰为  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$  变形振动产生的特征峰; $1200\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰为  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动出现的特征峰; $1380\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰为  $-\text{CH}_3$  骨架振动产生的特征峰; $2900$ 、 $3020$ 、 $3300\text{ cm}^{-1}$  处是烯烃特有官能团特征峰,其中  $2900\text{ cm}^{-1}$  是  $-\text{CH}_3$  反对称伸缩振动产生的特征峰, $3020\text{ cm}^{-1}$  是  $=\text{C}-\text{H}$  伸缩振动产生的特征峰, $3300\text{ cm}^{-1}$  是  $\equiv\text{C}-\text{H}$  伸缩振动产生的特征峰。另外,从 X 射线能谱分析更能直观地看出,复合隔膜中含有氧、铝元素,说明氧化铝确实附着在聚乙烯隔膜上。



a 复合膜的红外光谱



b 复合膜的能谱分析

图 4 复合隔膜的成分分析

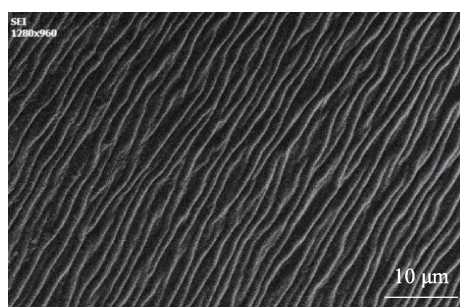
Fig.4 Composition analysis of composite diaphragm: a) FTIR of composite diaphragm; b) EDS of composite diaphragm

## 2.4 形貌结构分析

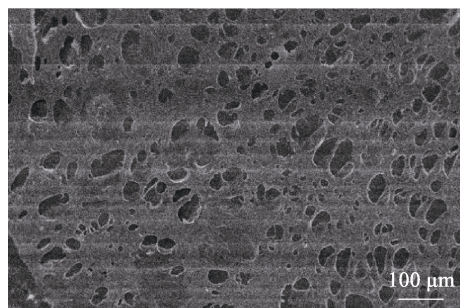
图 5a 为聚乙烯隔膜的表面形貌图。可以看出,隔膜微孔呈扁平的“流线型”,均匀地分布在隔膜表面,虽能保证离子通过,但效率低且安全性较差。图



5b 所示为经高纯氧化铝涂覆后复合隔膜的表面形貌图,可以看出,经涂覆后的隔膜表面有很多微孔,孔的大小及其分布也较均匀,这些微孔可以保证锂离子在正负极之间的高效移动。性能优异的电池隔膜有大的内孔径和较小的表面孔径,以此确保电池隔膜拥有较大的吸液容积,而较小的表面孔径反而有比较大的毛细管力,从而提高了隔膜吸液及保液的能力<sup>[36-37]</sup>,而经高纯氧化铝涂覆复合后的隔膜正好拥有此性能。



a 聚乙烯隔膜



b 复合膜

图 5 隔膜的扫描电镜形貌

Fig.5 SEM of diaphragm: a) polyethylene diaphragm; b) composite diaphragm

### 3 结论

1) 当涂覆溶液中聚丙烯酸酯的质量分数为 6%、高纯氧化铝的质量分数为 40%时,隔膜的整体性能达到最佳,耐穿刺强度值为 785 g,横向拉伸强度为 158.6 MPa,纵向拉伸强度为 121.7 MPa,透气度为 263 s/100 mL,吸液率为 300%。在 130 °C 的真空条件下保存 1 h,其横向热收缩为 2.18 %,纵向热收缩为 0.83%。

2) 经过高纯氧化铝改性后的隔膜表面形成分布均匀的微孔,这些微孔能够使锂离子在正负两极之间高效转移。

#### 参考文献:

[1] LEE Hun, YANILMAZ M, TOPRAKCI O, et al. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Energy environ sci, 2014, 7(12): 3857-3886.

[2] 王畅, 吴大勇. 锂离子电池隔膜及技术进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(2): 120-128.  
WANG Chang, WU Da-yong. LIB separators and the recent technical progress[J]. Energy storage science and technology, 2016, 5(2): 120-128.

[3] 何小芳, 韩雪鹏, 秦刚, 等. 聚酰亚胺(PI)锂电池隔膜材料的研究进展[J]. 塑料工业, 2016, 44(1): 1-4.  
HE Xiao-fang, HAN Xue-peng, QIN Gang, et al. Research progress of polyimide diaphragm material for lithium ion battery[J]. China plastics industry, 2016, 44(1): 1-4.

[4] 张洪锋, 井澄妍, 王习文, 等. 动力锂离子电池隔膜的研究进展[J]. 中国造纸, 2015, 34(2): 55-60.  
ZHANG Hong-feng, JING Cheng-yan, WANG Xi-wen, et al. A review on the separator for power Li-ion batteries[J]. China pulp & paper, 2015, 34(2): 55-60.

[5] 王辉. 锂离子电池隔膜的研究进展及发展方向[J]. 塑料制造, 2015(6): 56-60.  
WANG Hui. Research progress and development direction of lithium-ion battery separator[J]. Plastics manufacture, 2015(6): 56-60.

[6] 张伟, 吴耀根. 锂电池隔膜行业现状与发展趋势探讨[J]. 塑料制造, 2015(6): 64-69.  
ZHANG Wei, WU Yao-gen. Status and development trend of lithium-ion battery separator industry[J]. Plastics manufacture, 2015(6): 64-69.

[7] WANG Lin-lin, LIU Fan, SHAO Wei-li, et al. Graphite oxide doped polyimide nanofiber membrane via electrospinning for high performance lithium-ion batteries[J]. Composites communications, 2019, 16: 150-157.

[8] KWON S J, PARK S H, PARK M S, et al. Highly permeable and mechanically durable forward osmosis membranes prepared using polyethylene lithium ion battery separators[J]. Journal of membrane science, 2017, 544: 213-220.

[9] XIE Wei-gui, LIU Wang-yu, DANG Yan-ping, et al. Multi-scale modelling of the tensile behavior of lithium ion battery cellulose separator[J]. Polymer international, 2019, 68(7): 1341-1350.

[10] LI Jing, NIU Xu-hong, SONG Jian-feng, et al. Harvesting vapor by hygroscopic acid to create pore: Morphology, crystallinity and performance of poly (ether ether ketone) lithium ion battery separator[J]. Journal of membrane science, 2019, 577: 1-11.

[11] XU Hao-ran, LI Meng, HAN Kai, et al. Study on preparation and properties of polyimide lithium battery separator[J]. IOP conference series: Materials science and engineering, 2019, 493: 012080.

[12] XUE Wei-jiang, YU Dai-wei, SUO Liu-min, et al. Manipulating sulfur mobility enables advanced Li-S batteries[J]. Matter, 2019, 1(4): 1047-1060.

[13] CHENG Zhi-bin, WANG Rui-hu, PAN Hui, et al. Separator modified by cobalt-embedded carbon nanosheets enabling chemisorption and catalytic effects of polysulfides for high-energy-density lithium-sulfur batteries[J]. Advanced energy materials, 2019, 9(32): 1901609.

[14] HUANG Cheng-hao, JI Hui, GUO Bin, et al. Composite nanofiber membranes of bacterial cellulose/halloysite nanotubes as lithium ion battery separators[J]. Cellulose, 2019, 26(11): 6669-6681.

- [15] 李登科, 王丹. 动力锂电池隔膜的技术要求及研究进展[J]. 浙江化工, 2014, 45(5): 38-41.  
LI Deng-ke, WANG Dan. Technical requirements of power lithium battery diaphragm and research progress[J]. Zhejiang chemical industry, 2014, 45(5): 38-41.
- [16] 周建军, 李林. 锂离子电池隔膜的国产化现状与发展趋势[J]. 新材料产业, 2008(4): 33-36.  
ZHOU Jian-jun, LI Lin. Current situation and development trend of the localization of lithium ion battery separator[J]. New material industry, 2008(4): 33-36.
- [17] JIANG Feng-jing, YIN Lei, YU Qing-chun, et al. Bacterial cellulose nanofibrous membrane as thermal stable separator for lithium-ion batteries[J]. Journal of power sources, 2015, 279: 21-27.
- [18] 金远, 韩甜, 韩鑫, 等. 锂离子电池热管理综述[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(S1): 23-30.  
JIN Yuan, HAN Tian, HAN Xin, et al. A review on thermal management techniques for lithium-ion battery[J]. Energy storage science and technology, 2019, 8(S1): 23-30.
- [19] 刘春娜. 锂电池隔膜行业发展动态[J]. 电源技术, 2015, 39(4): 657-658.  
LIU Chun-na. Development trend of lithium battery separator industry[J]. Chinese journal of power sources, 2015, 39(4): 657-658.
- [20] 宋建龙, 解华华, 刘俊, 等. 涂层改性锂离子电池隔膜研究进展[J]. 信息记录材料, 2015, 16(4): 52-57.  
SONG Jian-long, XIE Hua-hua, LIU Jun, et al. Development of coating modified separator for lithium-ion battery[J]. Information recording materials, 2015, 16(4): 52-57.
- [21] 肖伟, 巩亚群, 王红, 等. 锂离子电池隔膜技术进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(2): 188-196.  
XIAO Wei, GONG Ya-qun, WANG Hong, et al. Research progress of separators for lithium-ion batteries[J]. Energy storage science and technology, 2016, 5(2): 188-196.
- [22] 孙美玲, 唐浩林, 潘牧. 动力锂离子电池隔膜的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(9): 44-50.  
SUN Mei-ling, TANG Hao-lin, PAN Mu. A review on the separators of power Li-ion batteries[J]. Materials review, 2011, 25(9): 44-50.
- [23] PARK J S, GWON S J, LIM Y M, et al. Influence of the stretching temperature on an alumina filled microporous high density polyethylene membrane[J]. Materials & design, 2010, 31(7): 3215-3219.
- [24] 成志秀. 高安全性锂离子电池用无机陶瓷隔膜的制备及其性能研究[D]. 保定: 河北大学, 2018.  
CHENG Zhi-xiu. Preparation and properties of separators coated with inorganic ceramic particles for lithium ion batteries with high safety performance[D]. Baoding: Hebei University, 2018.
- [25] 高昆, 胡信国, 伊廷锋. 锂离子电池聚烯烃隔膜的特性及发展现状[J]. 电池工业, 2007, 12(2): 122-126.  
GAO Kun, HU Xin-guo, YI Ting-feng. Characteristics and development situation of the polyolefin separators for Liion battery[J]. Chinese battery industry, 2007, 12(2): 122-126.
- [26] 赵高杰, 孙中华, 王爱艾. 纳米  $\text{SiO}_2/\text{PVA}$  涂覆纤维素基锂电池隔膜的研究[J]. 造纸科学与技术, 2017, 36(5): 10-14.  
ZHAO Gao-jie, SUN Zhong-hua, WANG Ai-ai. A cellulose-based lithium battery separator coated with nano- $\text{SiO}_2/\text{PVA}$  solution[J]. Paper science & technology, 2017, 36(5): 10-14.
- [27] 耿忠民, 张雪冰, 叶寅. 电池隔膜用 HDPE 微孔膜的制备和研究[J]. 电源技术, 2009, 33(11): 977-979.  
GENG Zhong-min, ZHANG Xue-bing, YE Yin. Preparation and research of HDPE microporous membrane for battery separators[J]. Chinese journal of power sources, 2009, 33(11): 977-979.
- [28] LI Zhen, XIONG Yong, SUN Shi-peng, et al. Tri-layer nonwoven membrane with shutdown property and high robustness as a high-safety lithium ion battery separator[J]. Journal of membrane science, 2018, 565: 50-60.
- [29] 彭争. 氧化铝陶瓷涂层对锂离子电池性能影响的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.  
PENG Zheng. Study on the effect of alumina ceramic coating on the performance of lithium ion battery[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [30] 张纪娟, 孙中华, 高珊珊, 等. 纤维素基材料在锂电池中的应用研究进展[J]. 造纸科学与技术, 2016, 35(2): 24-28.  
ZHANG Ji-juan, SUN Zhong-hua, GAO Shan-shan, et al. Study on the application of cellulose based materials in lithium battery[J]. Paper science & technology, 2016, 35(2): 24-28.
- [31] 张文魁, 王佳, 李姣姣, 等. 高安全性 PEO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合隔膜的制备及电化学性能[J]. 材料导报, 2019, 33(20): 3512-3519.  
ZHANG Wen-kui, WANG Jia, LI Jiao-jiao, et al. Synthesis and electrochemical performance of PEO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrid membrane for high safety lithium-ion batteries[J]. Materials reports, 2019, 33(20): 3512-3519.
- [32] CHOI J A, KIM S H, KIM D W. Enhancement of thermal stability and cycling performance in lithium-ion cells through the use of ceramic-coated separators[J]. Journal of power sources, 2010, 195(18): 6192-6196.
- [33] 徐慧铭. 隔膜对锂离子电池安全性的影响[J]. 电源技术, 2019, 43(11): 1767-1770.  
XU Hui-ming. Effects of separator on safety performance of lithium batteries[J]. Chinese journal of power sources, 2019, 43(11): 1767-1770.
- [34] LIU Hong-yu, XU Jun, GUO Bao-hua, et al. Preparation and performance of silica/polypyrrole composite separator for lithium-ion batteries[J]. Journal of materials science, 2014, 49(20): 6961-6966.
- [35] 姚汪兵, 陈萍, 周元, 等. 陶瓷涂层隔膜对锂离子电池性能影响[J]. 电池工业, 2013, 18(Z2): 124-127.  
YAO Wang-bing, CHEN Ping, ZHOU Yuan, et al. Effect of ceramic-coating separators on the performance of Li-ion batteries[J]. Chinese battery industry, 2013, 18(Z2): 124-127.
- [36] 李相哲, 苏芳, 徐烨玲. 锂离子动力电池材料研究进展[J]. 电池工业, 2018, 22(3): 138-146.  
LI Xiang-zhe, SU Fang, XU Ye-ling. Research progress of materials for power lithium-ion battery[J]. Chinese battery industry, 2018, 22(3): 138-146.
- [37] 余航, 石玲, 邓龙辉, 等. 锂离子电池隔膜材料的研究进展[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(10): 167.  
YU Hang, SHI Ling, DENG Long-hui, et al. Research progress of lithium ion battery separator materials[J]. Chemical engineering design communications, 2019, 45(10): 167.