

锂离子电池隔膜材料的研究进展

黄友桥¹，管道安²

(1.海军驻武汉七一二所军事代表室，武汉430064；2.中国船舶重工集团公司七一二研究所，武汉430064)

摘要：本文就当前锂离子电池研究中的热点问题——隔膜材料，综述了其作用及性能、国内外研究与发展现状。重点探讨了隔膜的制备方法，对干法和湿法的原理、工艺及所制得的隔膜性能上的区别进行了详细的阐述，同时简单介绍了隔膜的改性研究现状和新型电池隔膜的发展，最后对电池隔膜的未来发展前景做出了预测。

1引言

在锂离子电池的结构中，隔膜是关键的内层组件之一。隔膜的性能决定了电池的界面结构、内阻等，直接影响到电池的容量、循环以及安全性能等特性。性能优异的隔膜对提高电池的综合性能具有重要的作用。

隔膜技术难点在于造孔的工程技术以及基体材料制备。其中造孔的工程技术包括隔膜造孔工艺、生产设备以及产品稳定性。基体材料制备包括聚丙烯、聚乙烯材料和添加剂的制备和改性技术。造孔工程技术的难点主要体现在孔隙率不够、厚度不均、强度差等方面。本文主要比较了不同工艺制备的隔膜性能。

2锂离子电池隔膜制备方法

聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)微孔膜具有较高孔隙率、较低的电阻、较高的抗撕裂强度、较好的抗酸碱能力、良好的弹性及对非质子溶剂的保持性能，因此锂离子电池研究开发初期用其作为隔膜材料。目前市场化的锂离子电池隔膜主要有单层PE、单层PP、3层PP/PE/PP复合膜。锂离子电池隔膜按照制备工艺的不同可分为干法和湿法两大类，其隔膜微孔的成孔机理不同^[1-2]。

2.1干法工艺

干法是将聚烯烃树脂熔融、挤压、吹膜制成结晶性聚合物薄膜，经过结晶化处理、退火后，得到高度取向的多层结构，在高温下进一步拉伸，将结晶界面进行剥离，形成多孔结构，可以增加薄膜的孔径。干法按拉伸方向不同可分为干法单向拉伸和双向拉伸。

干法单向拉伸工艺是通过硬弹性纤维的方法，制备出低结晶度的高取向PE或PP隔膜，再高温退火获得高结晶度的取向薄膜。这种薄膜先在低温下进行拉伸形成银纹等缺陷，然后在高温下使缺陷拉开，形成微孔。目前美国Celgard公司、日本宇部公司均采用此种工艺生产单层PE、PP以及3层PP/PE/PP复合膜。该工艺生产的隔膜具有扁长的微孔结构，由于只进行单向拉伸，隔膜的横向强度比较差，但横向几乎没有热收缩。

干法双向拉伸工艺是中科院化学研究所20世纪90年代初开发的具有自主知识产权的工艺^[3]

。通过在PP中加入具有成核作用的晶型改进剂，利用PP不同相态间密度的差异，在拉伸过程中发生晶型转变形成微孔。与单向拉伸相比，其在横向方向的强度有所提高，而且可以根据隔膜对强度的要求，适当的改变横向和纵向的拉伸比来获得所需性能

，同时双向拉伸所得的微孔的孔径更加均匀，透气性更好。S.W.Lee等^[4]

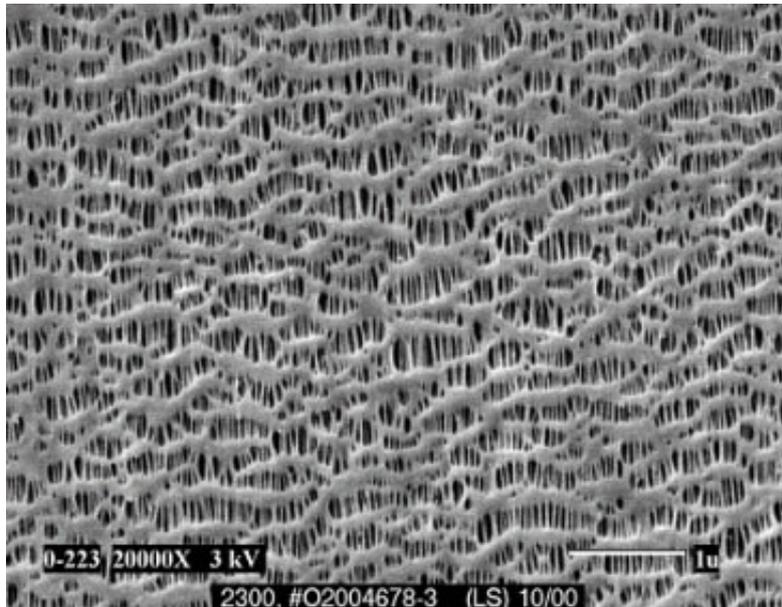
采用干法双向拉伸技术，制备了亚微米级孔径的微孔PP隔膜，其微孔具有很好的力学性能和渗透性能，平均孔隙率为30%~40%，平均孔径为0.05 μm。采用双向拉伸制成的隔膜的微孔外形基本上是圆形的，即有很好的渗透性和力学性能，孔径更加均匀。干法拉伸工艺较简单，且无污染，是锂离子电池隔膜制备的常用方法，但该工艺存在孔径及孔隙率较难控制，拉伸比较小，只有约1~3，同时低温拉伸时容易导致隔膜穿孔，产品不能做得很薄。

2.2湿法工艺

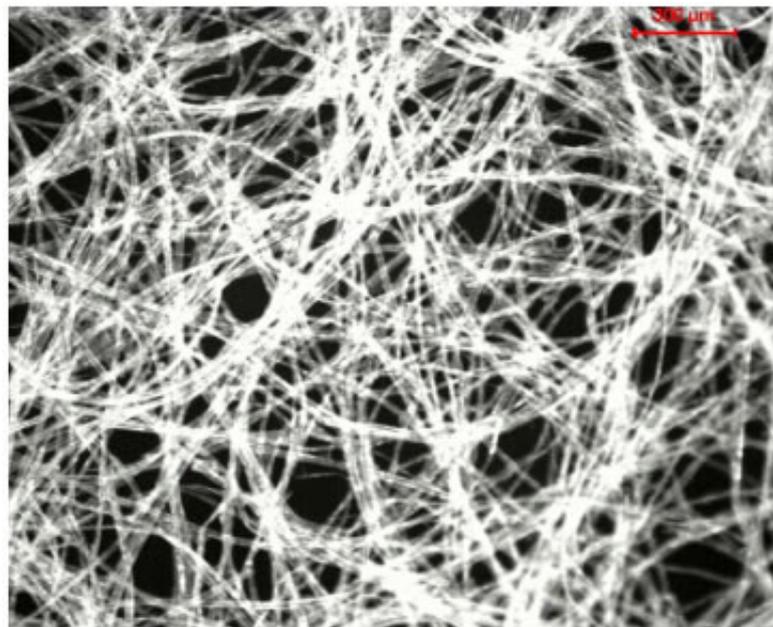
湿法又称相分离法或热致相分离法，将液态烃或一些小分子物质与聚烯烃树脂混合，加热熔融后，形成均匀的混合物，然后降温进行相分离，压制得膜片，再将膜片加热至接近熔点温度，进行双向拉伸使分子链取向，最后保温一定

时间，用易挥发物质洗脱残留的溶剂，可制备出相互贯通的微孔膜材料，此方法适用的材料范围广。采用该法的公司有日本的旭化成、东然、日东以及美国的Entek等^[5]。用湿法双向拉伸方法生产的隔膜孔径范围处于相微观界面的尺寸数量级，比较小而均匀。双向的拉伸比均可达到5~7，因而隔膜性能呈现各向同性，横向拉伸强度高，穿刺强度大，正常的工艺流程不会造成穿孔，产品可以做得更薄，使电池能量密度更高。

由图1可以清晰看到干法与湿法制得的电池隔膜的表面形态、孔径和分布都有很大的不同。湿法工艺可以得到复杂的三维纤维状结构的孔，孔的曲折度相对较高，而干法工艺是拉伸成孔，因此空隙狭长，成扁圆形，孔曲折度较低。



(a) 干法工艺（单向拉伸）



(b) 湿法工艺（双向拉伸）

图1 单层隔膜的SEM图

3.1 多层隔膜

干法工艺主要以PP为主要原料，而湿法工艺主要以PE为主要原料。因此以干法工艺制备的隔膜通常闭孔温度较高，同时熔断温度也很高，而以湿法工艺制备的PE隔膜闭孔温度较低，熔断温度也较低。考虑到安全性能，锂离子电池隔膜通常要求具有较低的闭孔温度和较高的熔断温度。因此，多层隔膜的研究受到广泛关注，多层隔膜结合了PE和PP的优点。Celgard公司^[6]

主要生产PP / PE双层和PP / PE / PP3层隔膜，3层隔膜具有更好的力学性能，PE夹在2层PP之间可以起到熔断保险丝的作用，为电池提供了更好的安全保护，见图2。Nit toDenko公司^[7]

采用干燥拉伸法，从PP / PE双层隔膜中提取了单层隔膜，其具有PP和PE微孔结构，在PE熔点附近，其阻抗增加，在PP熔点以下仍具有很高的阻抗。ExxonMobil公司^[8]

采用专有的双向拉伸生产工艺，并以特殊定制的高耐热性聚合物为基础制成了多层隔膜，在105 °C下的热收缩率仅在1% ~ 3.5%之间，孔隙率在50%左右，而破膜温度达到了180 ~ 190 °C，同时还保持了较好的闭孔温度和力学性能。

3.2 隔膜表面的改性技术

PE和PP隔膜对电解质的亲和性较差，研究者对此进行了大量的改性工作，如在PE、PP微孔膜的表面接枝亲水性单体或改变电解质中的有机溶剂等。程琥等^[9]

在Celgard2400单层PP膜表面涂覆掺有纳米二氧化硅的聚氧乙烯，改善了隔膜的润湿性，提高了隔膜的循环性。RuiyingMiao等^[10]

以现有的强度较高的液态锂离子电池用3层复合微孔膜作为基体进行涂覆PVDF表面处理，在表面形成一层改性膜，改性膜材料与正极材料兼容并能复合成一体，使该膜在具有较高强度的前提下，降低了隔膜的厚度，减小了电池的体积，见图2。

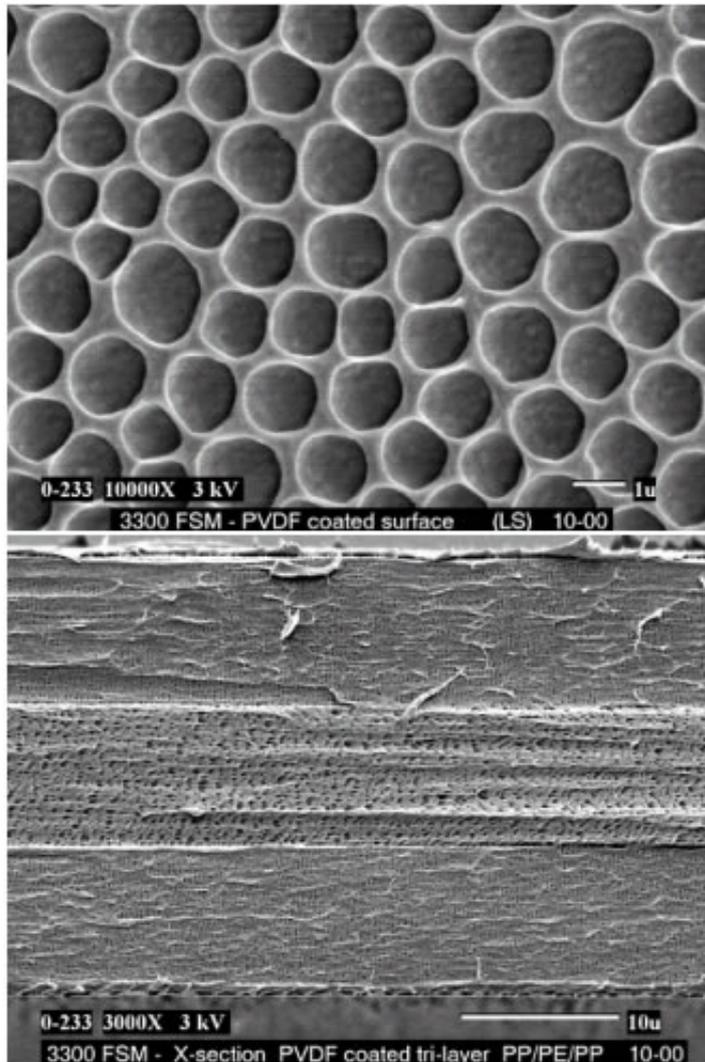


图 2 表面涂覆 PVDF 三层隔膜 (PP/PE/PP) SEM 图

3.3 新型锂离子电池隔膜

3.3.1 高孔隙率纳米纤维隔膜

近年来，纳米纤维膜的制备技术受到广泛关注，而静电纺丝是最为重要的方法，但在解决单喷头静电纺丝的局限、纳米丝之间不黏结和薄膜力学性能低等关键技术方面有待突破。中科院理化技术研究所[11]经过多年的努力，在静电纺丝制备纳米纤维锂离子电池隔膜项目上取得了突破性的进展。研制了多点多喷头静电纺丝设备，开发具有生产价值的制备技术，掌握了纳米纤维膜孔隙率控制技术。同时将纳米纤维隔膜装配的锂离子电池与用进口PE、PP隔膜装配的电池相比，其循环性能得到提高，热稳定性得到了明显改善，在14C放电条件下，纳米纤维隔膜电池的能量保持率在75%~80%之间，而进口PE/PP隔膜电池的能量保持率仅为15%~20%。图3为静电纺丝原理示意图，图4为静电纺纳米纤维膜SEM图。

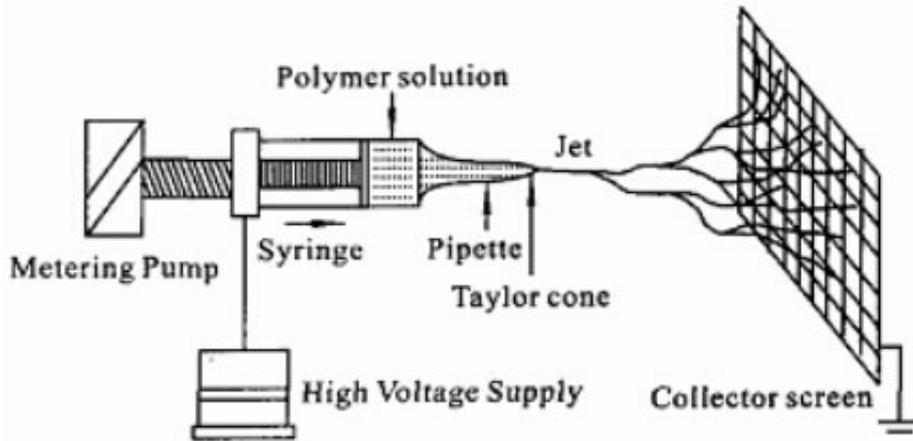


图 3 静电纺丝原理示意图

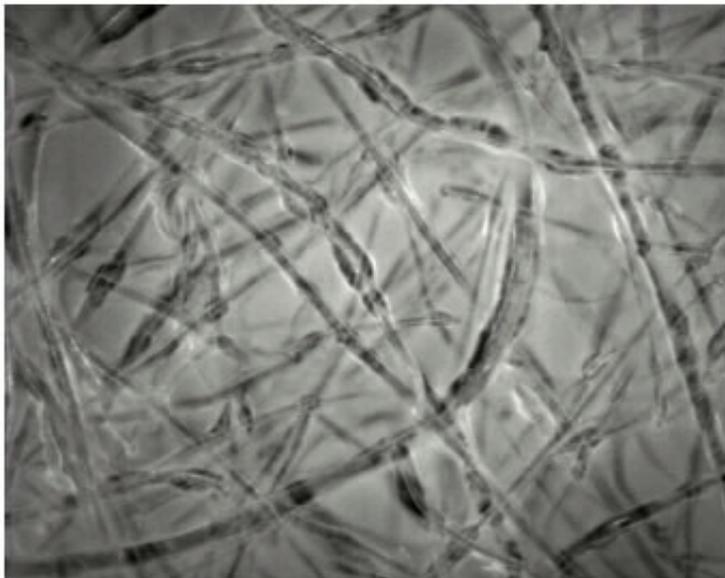


图 4 静电纺纳米纤维膜 SEM 图

3.3.2 Separion 隔膜

在新型锂离子电池隔膜的研究中，德国德固赛公司结合有机物的柔性和无机物良好热稳定性的特点，生产的商品名为 Separion 的隔膜占据了先机，已批量生产，其制备方法是在纤维素无纺布上复合 Al_2O_3 或其他无机物，见图5。Separion 隔膜熔融温度可达到 230℃，在 200℃ 下不会发生热收缩，具有较高的热稳定性，且在充放电过程中，即使有机物底膜发生熔化，无机涂层仍然能够保持隔膜的完整性，防止大面积正 / 负极短路现象的出现，提高电池的安全性^[3]。

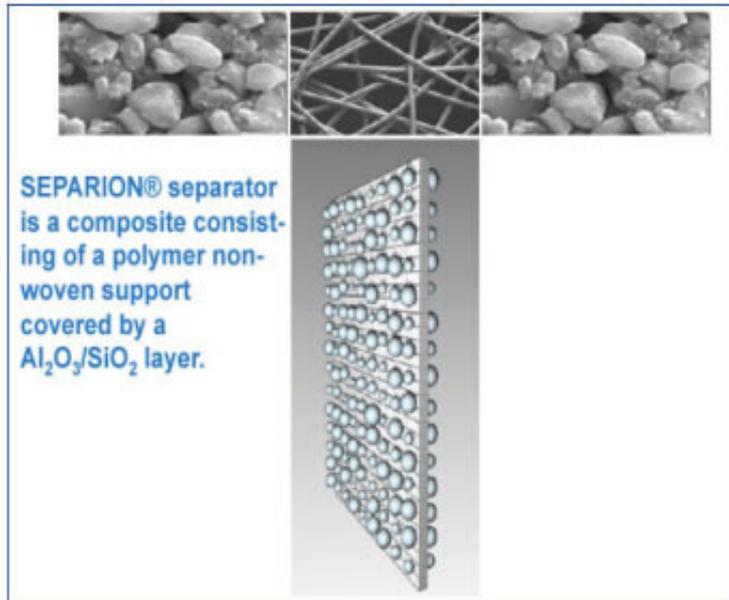


图 5 Separion 隔膜原理示意图

3.3.3 聚合物电解质隔膜

聚合物锂离子电池采用固态(胶体)电解质代替液态电解质，不会产生漏液及燃烧爆炸等安全问题。其使用的聚合物

[12]用PVDF-

HFP

制成隔膜

，有较高的孔隙率

，室温下吸收碳酸丙二醇酯量可达自

重的118%，具有很好的润湿性；任旭梅等^[13]在倒相法制备多孔膜的基础上，采用溶液涂覆的方法，直接制备了PVDF-HFP多孔隔膜，该法制得的多孔膜孔径约为 $2\mu\text{m}$ ，厚度为 $50\mu\text{m}$ ，孔隙率为60%，具有较好的力学性能。价格及其他一些技术问题，如常温下离子电导率低等是限制其应用的重要原因。聚合物电解质要完全代替PE、PP膜而单独作为锂离子电池隔膜，还有许多问题需要解决。

4 锂离子电池隔膜的展望

电池隔膜的发展是随着锂离子电池的需求不断变化而不断发展的。从体积来看，锂离子电池正朝着小和大两个截然不同的方向发展。高性能锂离子电池对隔膜的要求也越来越高。随着车用动力电池的需求发展，将形成一个快速的产业增长，对隔膜需求量也将大幅提高。

锂离子电池的发展趋势是进一步降低制造成本，提高安全性和循环寿命，开发出可再生能源储能电池和电动车用电池。随着锂离子电池的飞速发展，隔膜的市场及发展前景非常可观，聚烯烃微孔膜以其特殊的结构与性能，在液态锂离子电池中占据了绝对的主导地位；随着对锂离子电池性能要求的提高，使隔膜的制备方法呈多样化，制备工艺不断完善，改性技术被广泛研究，同时新型锂离子电池隔膜也将得到快速发展。

参考文献：

[1]吴大勇，刘昌炎.锂离子电池隔膜研究与开发[J].新材料产业，2006，(9)：48~53.

[2]伊廷锋，胡信国，高昆.锂离子电池隔膜的研究和发展现状[J].电池，2005，(6)：468-470.

[3]周建军, 李林.锂离子电池隔膜的国产化现状与发展趋势[J].China Academic Journal Electronic Publishing House : 33-36.

[4]Lee Sung Woo , Choi Sung Won , Jo seong Mu , et al.Electrochemical properties and cycle performance of electrospun poly(Vinylidene Fluoride)-based Fibrous membrane electrolytes for Li-ion polymer battery[J].Power Sources , 2006 , (163) : 41-46.

[5]Matoba Y , Matsui S , Tabuchi M , et al.Electrochemical properties of composite polymer electrolyte applied to rechargeable lithiumpolymerbattery[J].Power Sources , 2009 , 137(2) : 284-287.

[6]G.Ananthalingar , L.K.Pill , M.K.Manian , et al.Poly(vinylidene fluoride)-polydiphenylamine composite electrospun membrane as high-performance polymer electrolyte for lithium batteries[J].Membrane Science , 2008 , 318 : 422 ~ 428.

[7]Tao R , Miyamoto D , Aoki T , et al.Novel liquid lithium borates characterized with high lithium ion transferencenumbers[J].PowerSources , 2004 , 135(1-2) : 267-272.

[8]Singhal R G,Capracotta M D , Martin J D , et al.Transport properties of hectorite based nanocomposite single ion conductors [J].Power Sources , 2008 , 141(2) : 247-255.

[9]程琥 , 孙卫东.微孔滤膜在锂离子电池隔膜中的应用[J].塑料 , 2003 , 33(2) , 39-43.

[10]Ruiying Miao , Bowen Liu , Zhongzheng Zhu , et al.PVDF-HFPbasedporouspolymerelectrolyte membranes for lithium-ion batteries[J].Power Sources , 2008 , (184) : 420~426 .

[11]理化所纳米纤维锂离子电池隔膜项目通过北京市验收[J].新材料产业 , 2008 , (2).

[12]Mishra R , Baskaran N , Ramakrishnan P , et al.Lithiumion conduction in extreme polymer in salt regime[J].Solid State Ionics , 2005 , 132(3-4) : 261-273.

[13]任旭梅 , 吴锋.用PAN作造孔剂制备聚合物锂离子电池隔膜[J].电池 , 2002 , (32) : 36 ~ 37.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/103937.html>