2024 年 秋 季学期创新创业课程考核

（课程报告、研究报告）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 考核科目 | : 创新创业课-新型化学电源 | | |
| 学生所在院（系） | : 软件学院 | | |
| 学生所在学科 | : 软件工程 | | |
| 学 生 姓 名 | : 韩易峰 | | |
| 学 号 | : 2022211897 | | |
| 学 生 类 别 | : 本科 | | |
| 考核结果 |  | 阅卷人 |  |

**摘要：锂离子电池隔膜是组成锂离子电池的四种主材之一，对锂离子电池的综合性能尤其是安全性影响显著。本文结合隔膜在锂离子电池中的重要作用，综述了锂离子电池隔膜的种类及制备工艺方法并对其优缺点进行了比较，重点介绍了以惠强新材为代表的干法隔膜企业在三层共挤一次成型方面的成就。最后对锂电池隔膜在新材料、新结构、新工艺等方面的未来发展趋势进行了总结展望。关键词：锂离子电池；聚乙烯；聚丙烯；复合隔膜。**

**This article combines the important role of separators in lithi-um-ion batteries, summarizes the types and preparation methods of separators, and compares their advantages and disadvantages. Taking HuiqiangNew Energy Materials Co., Ltd. as an example, the achievements of dry process separator via three-layer co-extrusion one-time forming route wereintroduced. Finally, summary and outlook were made on the future development trends of lithium battery separators in new materials, structures, andprocesses.Key words：lithium-ion batteries；polyethylene；polypropylene；composite separators；ceramic separators**

**“双碳”目标背景下，增加以风能和光能为代表的新能源、减少化石能源的使用比例，是能源消费的重要趋势。然而，风能受风向、风速的影响，太阳能受昼夜、天气的影响，具有明显的间歇性与波动性，风能和太阳能发电并网使用会给现有电网的安全稳定造成负担，储能技术成为解决此问题的关键。锂离子电池除了无记忆效应的特点外，它的能量密度较大、循环寿命较长、开路电压较高，而且还具有环境友好的特点，是目前世界上应用最广泛的绿色电池，也是我国新能源汽车发展战略中最主要的动力来源。近几年新型储能和新能源汽车行业快速增长，为锂离子电池发展带来了新一轮的机遇 [1-2]。隔膜是锂离子电池的四大主材之一。**

**正常情况下，电解质离子可以自由通过隔膜微孔道形成充放电回路，在电池温度异常升高时，隔膜则闭合孔道将电池的正负极分开避免短路，因此锂离子电池的安全性很大程度上取决于隔膜的性能，隔膜技术的创新对提升锂离子电池的整体性能具有巨大潜力 [3-5]。锂离子电池隔膜概述组成锂离子电池的四大关键材料包括正极、负极、隔膜和电解液。**

**其中，隔膜性能的优劣对锂离子电池的充放电、轻量化和安全性至关重要。 [6]隔膜位于锂离子电池的正极和负极之间，在电池温度异常升高时，隔膜孔道关闭，正极和负极随之分开避免直接接触造成短路，起到了防止电池持续过热引发危险的作用。同时，隔膜的性能也影响到锂离子电池的界面结构和内阻，这些都是决定电池容量和循环特性的关键因素。由此可见，研制性能优异的隔膜是获得优异综合性能电池的重要途径，其中较好的热稳定性和化学稳定性是对隔膜的基本要求。作为锂离子电池中的重要组成部件，隔膜的性能直接影响锂离子电池的容量、内阻、循环性能和安全性能。影响锂离子电池隔膜性能的主要因素包括：隔膜材料的厚度均匀性、力学性能、透气性、电解液润湿性、化学稳定性、安全性等几个方面。（1）厚度均匀性：隔膜通常为二维平面结构，其厚度均匀性包括纵向方向的厚度均匀性和横向方向的厚度均匀性。其中横向厚度均匀性较为重要，一般要求控制在±1μm 以内；（2）力学性能：力学性能是影响锂离子电池隔膜应用的一个重要因素，正常情况下，隔膜将电池的正、负极隔开，但随着电池的使用其内部会产生枝晶，如果隔膜的力学性能较差就会被枝晶刺破从而引起锂离子电池内部发生短路，降低电池的使用寿命；（3）隔膜透气性：主要取决于隔膜孔隙率和孔径大小，严重影响锂离子电池倍率性；（4）电解液润湿性：较好的润湿性有利于提高隔膜与电解液的亲和性，扩大隔膜与电解液的接触面，从而增加离子导电性，提高电池的充放电性能和容量；（5）化学稳定性：化学稳定的锂离子电池隔膜有较好的耐电解液腐蚀性；（6）安全性：该功能主要参数为闭孔温度和破膜温度。隔膜根据材料的不同可以分为单组分树脂隔膜、无机材料改性隔膜、有机材料改性隔膜，以及有机和无机材料共同改性隔膜；其中单组分树脂隔膜通常由高分子聚合物单独形成，现有商业化隔膜主要有赛尔格公司生产的聚丙烯、聚乙烯隔膜等，这类隔膜具有耐高温性差、机械强度低、电解液润湿性差的缺点；因此，隔膜的改性成为研究重点，无机材料、耐高温树脂具有耐热性高的优势，能提高隔膜的热稳定性，抑制隔膜在高温下的收缩，进而增强电池的安全性；改性隔膜以共混改性、表面改性为主，共混改性就是在制备隔膜时，将一种以上的不同材料混合，以弥补单组分隔膜缺陷，具体的，共混改性隔膜通常由树脂基体 + 有机物、树脂基体 + 无机颗粒或树脂基体 + 有机物 + 无机颗粒等成分组成；表面改性隔膜就是在隔膜基体上设置一种或多种，一层或多层改性层，改善隔膜的电解液润湿性、对电极的粘附性以及隔膜的耐热性等，具体的表面改性隔膜通常也由树脂基体 + 有机物、树脂基体 + 无机颗粒或树脂基体 + 有机物 + 无机颗粒等成分组成。聚烯烃微孔膜具有孔隙率高、机械性能优良、化学稳定性好、成本低等优点，尤其具有恰当的热关闭性能，因此聚烯烃是最常用的锂离子电池隔膜，以聚乙烯（PE）和聚丙烯（PP）为主，以及在上述两种材质的基础上发展起来的复合隔膜。聚合物隔膜容易被锂枝晶刺穿，在过热时发生形变甚至熔化引起电池内部短路，从而导致电池损坏甚至起火。另外，聚合物隔膜的疏水性能也影响其对电解液的浸润。将无机物复合到聚合物隔膜表面或膜体中能够提高隔膜的热稳定性和对电解液的浸润性，以聚烯烃隔膜为基膜的陶瓷复合隔膜表现出更加优异的机械强度和热关断作用，更加适合用于大容量、大功率的动力电池 [7] 。综上所述，目前市场上已商业化使用的隔膜还包括复合隔膜、多孔陶瓷涂层隔膜等，在高温下可能收缩，影响电池性能PE 隔膜良好的离子导电性、热收缩性，在过热时阻断离子流动，提供安全保护机械强度较低，高温下的热稳定性不如 PP 隔膜复合隔膜结合了不同材料的优点，可以通过设计优化以满足特定应用的需求制造过程复杂、成本高，需要精确的材料控制以确保一致性陶瓷隔膜极高的热稳定性和化学稳定性，提高电池的安全性制造成本较高，有可能增加电池的内阻。**

**锂离子电池隔膜制备：聚烯烃隔膜制备制备聚烯烃隔膜的工艺主要包括两种：“热致相分离”即湿法工艺，“熔融拉伸晶相间分离”即干法工艺 [8] 。湿法工艺中，首先将液态烃与聚烯烃树脂混合后加热熔融，接着降温轧制成薄膜，然后加热拉伸获得具有贯通孔结构的薄膜。湿法工艺生产的隔膜孔径比较小而且均匀，隔膜性能呈现各向同性，厚度可以控制得很薄。湿法工艺的缺点是工艺复杂、成本高、污染大。干法工艺中，聚烯烃树脂经熔融、挤压、退火和拉伸四个过程，最后获得结晶型的聚合物多孔薄膜。干法制备工艺又分为干法单拉和干法双拉两种，对应产品的性能也存在差异，干法单向拉伸隔膜为直通微孔，孔径较大、通透性好，但横向无拉伸、强度小，双向拉伸微孔较大、透气性好、横纵向都有拉伸强度，但孔径分布、均一性方面稍差 [9] 。使用干法技术的知名公司包括惠强新材、星源材质等。干法工艺较简单，且污染小，得到的锂离子电池隔膜在横向受热过程中几乎没有热收缩，但干法工艺生产隔膜的孔径和孔隙率不易控制，产品不能做得很薄。制备隔膜还存在一种电纺工艺，电纺制备得到的隔膜在尺寸均匀性、力学性能、安全性能、透气性能等方面更有优势，但其生产过程需要大量的溶剂，容易造成环境污染，溶剂回收利用难，而且其生产成本更高，电纺成型能够便于控制隔膜孔隙率和孔径大小，也便于电池的后续加工，但其成型对原料要求较高，目前大多数技术仍处于萌芽发展阶段，尚未在工业上大规模应用。可见，干法隔膜和湿法隔膜各有优缺点，干法隔膜在热学性能、生产工艺和成本等方面具有较大优势，湿法隔膜在厚度、孔隙率和力学性能方面表现更好。目前干法隔膜主要应用于对成本和安全性要求较高的领域。随着储能市场的持续高速成长，同时在新能源汽车行业由政策驱动向市场驱动转变后，在国家补贴退坡预期和消费者对新能源汽车安全性持续关注下，干法隔膜的低成本和高安全优势凸显，这将带动干法隔膜需求量进一步增长。**

**复合隔膜制备复合隔膜是提升锂离子电池性能和安全性的关键技术之一，通常由多层不同材料构成，包括聚乙烯（PE）和聚丙烯（PP），以提高隔膜的热稳定性和机械强度。Celgard 公司早期开发了 PP/PE 两层复合隔膜，利用 PP 和 PE 各自的优点实现协同效应，获得兼具较低的闭孔温度和较高的熔断温度的隔膜，提升电池的安全性[10] 。后来又开发出 PP/PE/PP 三层复合隔膜，内层的 PE 具有高速关闭能力，而外层的 PP 层则保证了优异的循环和充电性能。惠强新材先后提出和完善了三层共挤一次成型制备锂离子电池复合隔膜新工艺[11-12] 。三层共挤是对锂离子电池隔膜生产工艺创新改进，相较于单层隔膜，其力学性能得到了较好的提升，微孔结构更加均匀，耐热性和安全性能更高。相对于之前的生产方法，本发明提供的隔膜成分相对单一且具有较好的耐热性，生产方法简单，因此具有超高安全性、离子电导率高、柔韧性好等优点。从 DSC 数据来看，三层共挤 PP/PE/PP隔膜 PE 熔点与 PP 熔温相差较大，当锂电池内部温度超过 120 °C时，PE 层开始闭孔，但 PP 层仍有支撑作用，直至 165 °C才破膜，热闭孔温度与整体隔膜热熔化温度差值高达 45 °C，相当于在 PE 膜上加了一层涂层，真正实现“热关断功能”“双闭孔保险”，安全性能更好，实现了真正意义上的高温熔体完整性。(3)隔膜的改性处理为了满足新能源汽车对锂离子电池安全性能日益提高的迫切需求，对聚烯烃隔膜及复合隔膜进行二次改性，成为改良隔膜的重要手段，常用的做法是隔膜表面改性和陶瓷涂覆等 [13-14]。Ahn 等人 [15] 采用过硫酸铵对隔膜进行改性，将硫酸铵热解产生的羟基、羧基和羰基引入至 PE 隔膜的表面，有效地改善了 PE 隔膜的润湿特性。Gu 等人 [16] 为了提高改性效果，首先采用等离子体活化技术对 PE 隔膜进行表面处理，然后再通过添加 3-氨基苯酚、氨水和甲醛将酚醛树脂引入至隔膜的表面，改性后隔膜润湿性和电化学性能获得明显提升，145 °C下热收缩率从 77% 降至 6%。将无机物复合到聚合物隔膜表面或膜体中能够提高隔膜的热稳定性和对电解液的浸润性，同时表现出更加优异的机械强度和热关断作用。日本日立公司和松下公司采用聚烯烃隔膜的表面均匀地涂布一层无机粉体层实现其高性能化，并实现了陶瓷隔膜的产业化。德国 Degussa 公司生产的 Separion 隔膜发挥了有机物的柔性和无机物热稳定性优点，熔融温度可达到 230 °C，在 200 °C下不会发生热收缩。在充放电过程异常发热的情况下，即使出现有机物基膜发生熔化的状况，无机涂层依然可以保持完好，提高了电池的安全性[17] 。Parikh 等人[18] 将 Al 2O3 和 TiO 2 粉体包覆在 PP 隔膜上，研究粉体种类对复合隔膜传热行为的影响，发现 Al2O3 粉体使用比例越大陶瓷隔膜的热稳定性越好。由于 Al2O3 粉体具有更高的导热性能，因此成为最常用的陶瓷复合隔膜原料。**

**展望隔膜技术在锂离子电池领域是一个不断进步和创新的领域，对电池性能和安全性有着深远影响。未来的发展方向将侧重于提高电池性能、增强安全性、降低成本及提高环境可持续性，具体包括材料创新、结构设计优化、智能隔膜技术、生产工艺改进、隔膜的回收循环利用等方面。**

**【参考文献】**

**[1]DANIELE L D, ROBERTA V, JUSEF H. Lithium-ion bat-teries for sustainable energy storage: recent advances to-wards new cell configurations[J]. Green Chemistry,2017,19(15):3442-3467.**

**[2]LI Y, YANG J, SONG J. Design principles and energysystem scale analysis technologies of new lithium-ion andaluminum-ion batteries for sustainable energy electric ve-hicles[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2017,71:645-651.**

**[3]LIU Z, JIANG Y, HU Q, et al. Safer lithium-ion bat-teries from the separator aspect: development and future per-spectives[J]. Energy & Environmental Materials,2021,4(03):336-362.**

**[4]LAGADEC M F, ZAHN R, WOOD V. Characterization andperformance evaluation of lithium-ion battery separa-tors[J]. Nature Energy,2019,4:16-25.**

**[5]ZHANG L, LI X, YANG M, et al. High-safety separatorsfor lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: Advanc-es and perspective[J]. Energy Storage Materials,2021,41:522-545.**

**[6]安礼燚,汪国栋,吴骐.锂离子电池隔膜技术的研究进展[J].船电技术,2023,43(09):35-38.**

**[7]KIM S W, CHO K Y. Enhanced moisture repulsion ofceramic-coated separators from aqueous composite coatingsolution for lithium-ion batteries inspired by a plant leafsurface[J]. Journal Materials Chemistry A,2016,4:5069-5074.**

**[8]鲁成明,虞鑫海,王丽华.国内外锂离子电池隔膜的研究进展[J].电池工业,2019,23(02):101-105.**

**[9]胡利芬,彭坚,陈学文,等.锂离子电池微孔隔膜的形态表征[J].化工新型材料,2015,43(10):46-47+54.**

**[10]于捷,张文龙.锂离子电池隔膜的发展现状与进展[J].化工进展,2023,42(04):1760-1768.**

**[11]边红兵,徐瑞璋,李木,等.用于一种三层共挤锂离子电池隔膜及其生产方法:ZL201510269976.3[P].2017-08-22.**

**[12]唐浩林,王红兵,马兴玉.一种聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层共挤锂离子电池隔膜及其制备方法:ZL201710409614.9[P].2020-12-01.**

**[13]张玉坤,邹朝辉,张云霞.锂离子电池隔膜表面改性技术应用综述[J].汽车工艺与材料,2023(07):1-10.**

**[14]王远铭,史鑫然,张信,等.锂离子电池隔膜改性研究进展[J].高分子通报,2023,36(12):1634-1645.**

**[15]AHN Y, KWON Y K, KIM K J. Suface- modified polyeth-ylene separator with hydrophilic property for enhancing theelectrochemical performance of lithium-ion battery[J]. Inter-national Journal of Energy Research,2020,44(08):6651-6659.**

**[16]GU Q Q, XUE H J, LI Z W, et al. High-performancepolyethylene separators for lithium-ion batteries modifiedby phenolicresin[J]. Jounal of Power Sources,2021(483):229155.**

**[17]肖伟,王绍亮,赵丽娜,等.陶瓷复合锂离子电池隔膜研究进展[J].化工进展,2015,34(02):456-462.**

**[18]PARIKH D, JAFTA C J, THAPALIYA B P, et al. Al 2 O3/TiO2 coated separators: roll-to-roll processing and impli-cations for improved battery safety and performance[J].Journal of Power Sources,2021,507:230259.**