



功能性隔膜材料的研究进展

张鹏^①, 石川^②, 杨娉婷^①, 陈丽肖^②, 赵金保^{①②*}

① 厦门大学能源学院, 厦门 361102;

② 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

* 联系人, E-mail: jbzha@xmu.edu.cn

2013-06-28 收稿, 2013-08-13 接受

国家高技术研究发展计划重大项目(2012AA110404)和中航工业产学研合作创新工程专项研究计划(cxy2011XD27)资助

摘要 隔膜是锂离子电池四大关键材料之一, 随着锂离子电池在电动汽车、储能等领域的应用不断延伸, 对隔膜的性能要求越来越高. 本文从安全和电化学性能等角度论述了近年来无机陶瓷改性功能隔膜、聚合物改性功能隔膜及其他功能性隔膜的相关研究进展, 并对功能性隔膜的发展提出展望, 为从事相关研发的工作者提供一些借鉴.

关键词

隔膜
锂离子电池
聚烯烃
陶瓷
聚合物

在含有电解液的电池体系中, 隔膜是置于正、负极材料之间, 防止电极物理接触且允许离子自由导通的重要材料^[1]. 一般而言, 隔膜材料必须具备良好的电绝缘性, 并在较宽的温度和电压范围内保持化学稳定性. 对于实际应用的隔膜材料需要满足: (1) 厚度尽可能薄且一致, 以满足电池高能量、高功率和循环性能方面的要求; (2) 适当的孔隙率和孔径, 在隔离电子的同时保持离子的自由流通; (3) 一定的机械强度和加工强度, 满足电池在装配和使用过程中的需要; (4) 电解液能迅速润湿; (5) 成本低廉等^[2]. 目前, 商品化液态锂离子电池中使用的隔膜材料主要是微孔的聚烯烃类薄膜, 如聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)的单层或多层复合膜. 聚烯烃类材料具有强度高、耐腐蚀性好、耐化学溶剂、防水、无毒等优点, 作为隔膜基材, 可以提供良好的机械性能和化学稳定性, 并且具有高温自闭(shutdown)特性, 能在一定程度上保证锂离子电池的安全^[3]. 以 Celgard 公司 PP/PE/PP 三层复合隔膜为例, 其充分利用 PE 和 PP 不同的熔化温度, 当短路或过充发生时, 系统急速升温, 升温到 PE 的熔化温度(约 130℃)时, PE 熔化, 堵塞隔膜中的微孔, 离子传导通

路被切断, 电池内阻急剧增加(图 1)^[4], 阻止反应的进一步发生, 同时, PP 保持维度稳定性防止正负极接触, 从而抑制热失控的产生^[5].

但是, 随着锂离子电池在电动汽车、储能等领域的应用不断延伸, 对组成电池各关键材料的性能也提出了更高的指标. PP, PE 的熔化温度差仅约 30℃, 如果放热过多, 温度超过 PP 的熔化温度(约 160℃)时, 发生破膜或收缩, 从而造成电池内部短路, 进而放出大量热. 热失控的发生会给电池安全造成极大

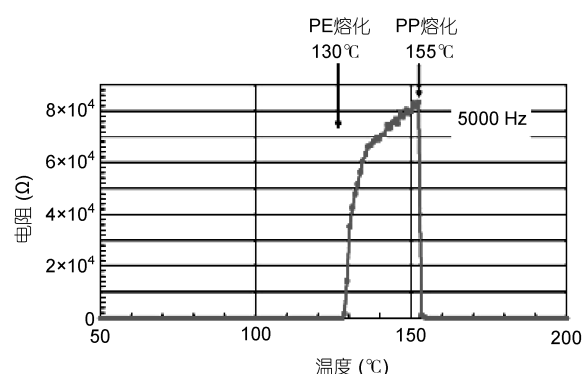


图 1 Celgard 三层隔膜阻抗与温度关系图^[4]
升温速度为 3℃/min

引用格式: 张鹏, 石川, 杨娉婷, 等. 功能性隔膜材料的研究进展. 科学通报, 2013, 58: 3124–3131

Zhang P, Shi C, Yang P T, et al. Progress in functional separator materials for lithium-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3124–3131, doi: 10.1360/972013-767

危害,有可能引发电池起火、爆炸。此外,由于锂离子电池中采用易燃、易挥发的有机液体电解液,而隔膜的微孔结构仅是储存电解液,形成离子迁移通道,因此,同时存在电解液挥发、泄露等造成的安全隐患。目前,国内外研究者主要从以下4个方面对隔膜进行改进:(1)在聚烯烃隔膜表面或内部孔隙中构筑耐高温层,如无机陶瓷粉体或耐热聚合物涂层,耐高温层保持维度稳定性,增大热闭孔温度与破膜温度的温度差,防止因隔膜热缩,正、负极接触导致的热失控,提高隔膜安全特性;(2)聚烯烃隔膜表面改性或涂布与电解液相亲能力较好的聚合物层,如聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(P(VDF-HFP))等,增强隔膜保持电解液的能力;(3)采用聚合物电解质,包括纯固态聚合物电解质和凝胶聚合物电解质等,减少或避免因电解液泄露导致的安全问题^[6-8]; (4)采用无机固体电解质^[9]。聚合物电解质和无机固体电解质兼具隔膜和电解液的功能,且已有相关综述。因此,本文主要论述基于聚烯烃隔膜改性功能性隔膜及新型材料构成的功能性隔膜材料的研究进展。

1 无机陶瓷改性功能性隔膜

提高聚烯烃隔膜的耐热性、增大聚烯烃隔膜热闭孔温度与破膜温度的温度差是提高聚烯烃隔膜性能的重要途径。陶瓷涂覆隔膜是基于此原理在聚烯烃微孔膜基础上发展起来的新型高安全隔膜材料,它是在聚烯烃隔膜或其他聚合物微孔膜的单面或双面涂布以氧化物如 Al_2O_3 ^[10], SiO_2 ^[11-13]等为代表的无机陶瓷材料所形成的一种有机无机复合功能性隔膜材料^[14](如图2所示)。陶瓷涂覆隔膜耦合了聚烯烃隔

膜和陶瓷填料两者的优异特性;显著提高了隔膜的高温尺寸稳定性和保持电解液性能,同时保持了较好的机械性能。特别对于以聚烯烃微孔膜为基材的陶瓷隔膜,具有更为优异的机械强度和隔膜热关断作用,更适用于大容量锂离子动力电池的制造和使用。陶瓷隔膜已成为大容量动力电池用高安全性隔膜的一个重要发展方向,国外相关单位已经开展了大量研究工作。

Separion 隔膜是德固赛(Degussa)公司推出的一类陶瓷涂覆改性隔膜^[16],此系列隔膜将无机陶瓷粉体经过硅溶胶水解黏结到聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)无纺布上,然后经过200℃高温固化制得。PET 无纺布被大量无机陶瓷颗粒所覆盖,PET 纤维与陶瓷颗粒之间存在大量的孔隙,用于储存电解液。Separion 隔膜最高使用温度可达210℃,显著高于聚烯烃微孔膜的最高使用温度(135/163℃);其热收缩率也明显低于聚烯烃隔膜,且具有优异的电解液亲和性能。这些优点使Separion隔膜具备应用于动力电池的良好前景。但是,Separion隔膜厚度较大且机械强度较差,增加了电池的机械化制作难度。此外,Separion 隔膜的陶瓷颗粒是通过无机黏合剂黏结到PET纤维上,黏结性能较差,致使在折叠等操作时陶瓷颗粒容易脱落,在隔膜上形成缺陷而易引起电池内部短路。更重要的是,该隔膜失去了聚烯烃隔膜所具有的自闭功能。Entek 公司采用湿法制膜工艺进行无机陶瓷复合隔膜的制备。首先将超高分子量聚乙烯与石蜡油、无机陶瓷粉体等热熔混合均匀;然后挤出形成类似胶体的复合聚合物膜;再经过一定拉伸工艺延展复合聚合物膜;最终经过

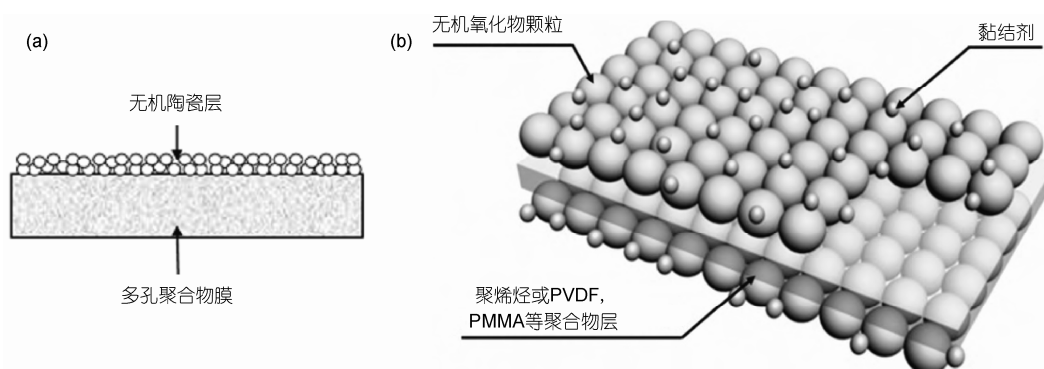


图2 陶瓷涂覆改性隔膜示意图^[15]

(a) 聚烯烃隔膜单面涂布; (b) 双面涂布陶瓷粉体

萃取工艺将石蜡油等萃取出来,形成多孔结构的陶瓷隔膜.这种制备工艺较为复杂,并且溶剂萃取等过程造成环境污染.日本日立公司和松下公司实现了陶瓷隔膜的产业化并将其实际用于小型锂离子电池.采用的技术为在现有聚烯烃隔膜的表面均匀涂布一层无机粉体层来实现高性能化,二者的技术差异在于使用的无机粉体和黏结剂材料不同.近年来,国内也开始陶瓷涂覆隔膜的研制与开发,例如,成都中科来方能源科技有限公司公布的陶瓷涂覆隔膜研发项目,其工艺是将陶瓷颗粒均匀分散到高分子黏合剂中,流延涂布到 PET 无纺布或聚烯烃微孔膜的基材上,经烘干等工序得到复合膜.中航锂电(洛阳)有限公司与厦门大学赵金保课题组合作,利用单面水基涂布的方法成功实现了陶瓷涂覆隔膜的产业化,制得的陶瓷涂覆隔膜在 150℃保持 30 min 后收缩率低于 1%,并在国内首次将陶瓷涂覆隔膜用于动力电池,大大提高了锂离子电池的安全性^[17].此外,日本的旭化成、三洋、索尼,美国的 GM,我国的东莞新能源、力神等公司也均在积极开展陶瓷涂覆隔膜的研发工作.

通过碱催化醇盐水解可以实现陶瓷粉体的原位生成^[18],这种原位水解生成的 SiO_2 表面含有大量羟基,因此提高了陶瓷隔膜对于电解液的润湿性,从而提高了陶瓷隔膜的电解液吸附能力和离子电导特性.但是,由于水解过程中需要使用氨水等催化剂,可能在涂布过程中引入杂质而影响陶瓷涂覆隔膜在电池中的应用.通过自组装的方法,在聚乙烯的两面组装粒径为 490 nm 的聚丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate, PMMA)和粒径为 40 nm 的 SiO_2 二元纳米球阵列,并利用球形 PMMA 作为黏结剂,替代一般涂布过程中以 PMMA 等聚合物成膜作为黏结剂的方式制备陶瓷隔膜^[12],研究表明,相较于将陶瓷粉体与黏结剂制成浆料后涂布,此种控制纳米结构涂布方式的方法使陶瓷隔膜获得更大的电解液吸附量和室温离子电导率,从而同时改善了聚烯烃隔膜的高温热性能和电化学性能,这主要是由于阵列中较大的 PMMA 球与球间空隙增大了陶瓷涂覆隔膜与液体电解液的接触面积.其除了在商品化聚烯烃隔膜表面进行涂布外,被广泛应用于聚合物电解质的各类聚合物,例如,与电解液同样具有酯类官能团,因此具有较好的吸附和保持电解液能力的聚丙烯酸甲酯(PMMA)、机械性能良好的聚偏氟乙烯(polyvinyl-

idene fluoride, PVDF)^[10]等也是常用的聚合物基材.通过在 PMMA 两面以偏氟乙烯-六氟丙烯(poly(vinylidene fluoride-hexafluoro propylene), PVDF-HFP)为黏结剂,涂布粒径为 400 nm 的 Al_2O_3 ^[15]制得的陶瓷隔膜,在 150℃保持 20 min 仍能保持较好的维度稳定性,且其拉伸强度可达到 35 MPa,在超过 1 C 的倍率条件下显示出比 PE 隔膜更好的充放电特性.这主要归因于聚合物膜的特性与无机陶瓷材料特性的复合.

研究表明,陶瓷涂层的结构(包括连续性、孔隙率、孔径等)对隔膜性能起到关键作用.而陶瓷涂层由陶瓷粉体构成,因此,微观的粉体结构会直接影响宏观的陶瓷涂层结构进而对其性能产生影响.一般而言,粒径较小的陶瓷粉体较易获得相对较好的电化学性能^[19].陶瓷粉体往往具有亲水的表面,因此与疏水性聚烯烃基材相容性差.通过形成陶瓷/聚合物的有机无机复合结构不仅可以改善陶瓷粉体与聚烯烃基材的相容特性,而且由于引入具有不同性能的聚合物,赋予陶瓷粉体新的功能和特性^[20].在 SiO_2 表面包覆聚苯乙烯磺酸锂,在 PE 隔膜上涂布 9 μm 厚的改性陶瓷层,隔膜在 130℃保持 30 min 的热收缩率从 16.3% 下降到 4.0%,并表现出更好的电解液吸附能力,且由于壳层中 Li^+ 的引入,室温离子电导率由 0.39 mS/cm 提高到 0.75 mS/cm^[21].在电池中使用该种陶瓷涂覆隔膜,可以获得更好的倍率性能^[22].

除了在聚烯烃隔膜上以流延的方式涂布无机陶瓷粉体外,还可以通过原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)^[23,24]和化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)^[25]等方法在微孔聚合物的孔壁上原位生成无机层,并可以通过沉积次数控制无机层厚度,通过沉积纳米级无机层即可达到在隔膜表面微米级无机层所达到的效果(图 3).此外,碳酸盐、硫酸盐等也可用作无机陶瓷粉体,如碳酸钙可中和电极反应过程产生的酸性物质,特别适用于 LiPF_6 为锂盐的电解液体系^[26].

2 聚合物改性功能性隔膜

一些有机聚合物既可以简单地纺丝或形成微孔膜,又具有较好的耐热特性,如聚酰亚胺(polyimide, PI)^[27,28]及其衍生物聚醚酰亚胺(polyetherimide, PEI)^[29,30]、聚芳醚砜酮(poly(phthalazinone ether sulfone ketone), PPESK)^[31]、聚对苯二甲酸乙二醇酯

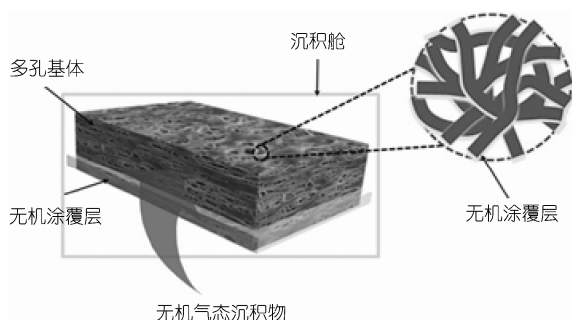


图3 CVD法制备的陶瓷改性隔膜结构示意图

(poly(ethylene terephthalate), PET)^[32,33]等可以耐受超过 200℃ 的温度, 足以满足锂离子电池的应用需求。这些聚合物本身具有较好的加工特性, 使其成为一种较受瞩目的隔膜改性材料。通过电纺技术制备的 PI 电纺丝隔膜可以在 230℃ 条件下连续工作, 最高耐受温度可达 480℃^[34]。如图 4 所示, 采用商品化 PP 隔膜的电池在 120℃ 下已无法正常循环, 采用电纺丝 PI 隔膜的电池则可以正常循环(电解质盐为双草酸硼酸锂的碳酸丙烯酯溶液), 0.5 C 充放电条件下 50 个循环后的容量保持率为 86%。接触角测试表明, PI 电纺丝隔膜相比 PP 隔膜, 与电解液具有更好的亲和力, 因而具有更低的电荷传质阻抗和更高的离子电导率, 在电池使用时可获得更好的倍率特性。对比研究表明, 采用 PI 电纺丝隔膜的电池在 5 C 倍率下, 可保持 70% 的放电容量, 而采用 PP 隔膜时仅能保持 56%^[35]。聚丙烯腈电纺丝隔膜在 180℃ 下的热缩率也仅为 4%, 加速量热实验(accelerated rate calorimetry, ARC)结果表明, 聚丙烯腈(PAN)电纺丝隔膜的热失控温度为 159℃, 明显高于 PE 隔膜(141℃), 且在

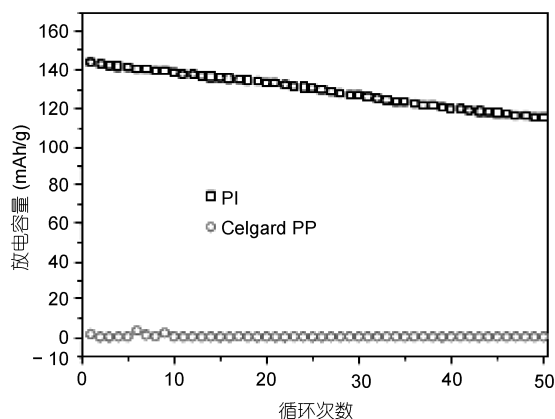


图4 采用商品化PP隔膜与PI无纺布隔膜的半电池在120℃的循环容量图

130℃ 时具有更慢的自放热反应速度(PAN (0.78℃/min)<PE (2.46℃/min))^[36]。通过在聚烯烃隔膜表面聚合一些短链聚合物, 也可达到提高聚烯烃隔膜热闭孔温度的作用。例如, 在 PE 表面通过自由基聚合一层二乙二醇二甲基丙烯酸酯(diethylene glycol dimethacrylate, DEGDMA), 改性隔膜的热闭孔温度和熔化温度分别提高到 142 和 155℃, 在 150℃ 保持 30 min, 热缩率小于 5%^[37]。而涂布一种经由非溶剂引发的相反转过程产生的微孔丙烯酸酯(polyarylate, PAR), 改性隔膜的热闭孔温度并未改变, 但熔化温度可进一步提高到 188℃, 且避免了冗长的聚合过程, 更适宜于大规模生产应用^[38]。

聚合物改性的另一个目的是: 通过提高隔膜与电解液的亲和能力, 改善聚烯烃隔膜的电化学特性。通过在与电解液亲和能力较差的聚烯烃隔膜表面涂覆一层可在电解液中凝胶化的聚合物层, 利用聚烯烃较好的机械强度, 耦合凝胶聚合物电解质快速离子传导和高的电解液保持能力, 可以提高电池在循环过程中的倍率特性和循环稳定性^[39]。可凝胶化的聚合物多为凝胶聚合物电解质基材, 如 PAN, PMMA, PVDF 和 PVDF-HFP 等。在 PE 隔膜表面浸渍涂布 PMMA/PVDF-HFP 共混聚合物层后, 隔膜吸液率超过 300%, 离子电导率可达到 10^{-3} S/cm, 远高于未改性隔膜, 并具有较好的保持电解液能力。对比研究表明, 在 0.5 C 倍率下, 采用该隔膜的电池 250 次循环后的容量保持率为 86%, 而采用 PE 隔膜时仅为 62%^[40]。进一步的研究表明, 在 PVDF-HFP 表面修饰层中添加 AlF_3 等无机填料, 有利于在电极活性物质表面生成保护层, 从而减少电解液的分解, 使电池在大倍率条件下获得更高的容量保持率^[41]。而在 PE 隔膜表面有序排列粒径约 500 nm 的 PMMA 球阵列可获得由球阵列堆积出的有序纳米微孔结构, 使隔膜吸液率由 140% 提高到 200%, 相比涂布致密的 PMMA 聚合物层, 有序的纳米微孔结构可以改善离子传导路径, 提高离子电导率, 使电池获得较高的倍率性能^[42]。

通过热致相分离法(thermally-induced phase separation, TIPS)制备高密度聚乙烯、聚乙二醇-乙烯共聚物共混的微孔聚合物膜^[43], 聚醇链段增大了微孔膜的表面积因而有效增大了与电解液的亲和能力, 共聚物的存在还提高了隔膜的离子电导率和保持电解液的能力, 使改性隔膜在某种程度上成为类似凝胶聚合物电解质的“活性隔膜”, 相对较低的界面阻抗

改善了电池的循环特性。

预先对隔膜表面辐照处理, 再进行接枝改性, 可以提高聚合物涂覆层的稳定性. 通过 γ 射线对 PE 隔膜进行辐照处理^[44], 处理后的 PE 隔膜熔化温度与辐照强度正相关, 经过 200 kGy 射线辐照过的 PE 隔膜的热闭孔温度和熔化温度分别由 133 和 146 °C 提高到 136 和 166 °C, 在 120 °C 保持 1 h, 其热缩率由 25% 下降到 5%. 经 FT-IR 确认, 这主要归因于 γ 射线辐照使 PE 链段间产生了交联结构, 从而提高了隔膜的热稳定性. 而通过辐照接枝聚合在 PE 隔膜表面接枝 PMMA, 当接枝度达到 70% 以上时, 隔膜热稳定性显著提高^[45], 并提高了隔膜的电化学稳定性, 电化学窗口达到 5 V (vs. Li/Li⁺); 随着隔膜接枝度的提高, 界面阻抗亦明显降低, 接枝度达到 127% 时, 电池获得最优循环性能. 研究发现, 通过辐照在 PE 隔膜表面接枝 PVDF-HFP 过程中^[46], PE 隔膜界面 C 链上的自由基因氧化产生了羰基, 其有利于与电解液发生相互作用, 从而提高隔膜的吸液率和离子电导率. 而经辐照处理的接枝改性隔膜在 120 °C 热处理 1 h 的热缩率仅为 2.3%, 远低于未经辐照直接将 PVDF-HFP 涂布在 PE 表面的改性隔膜的 23%. 将经过电子束辐照的 PE 隔膜浸入 PVDF-HFP 和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(poly(ethyleneglycol) dimethacrylate, PEGDA) 的共混溶液中进行接枝改性^[47], 改性隔膜的热稳定性、离子传导特性等将明显改善.

3 其他功能性隔膜

无机陶瓷粉体和大部分聚合物改性仅是对隔膜的性能进行改善, 并未涉及具体的电化学反应, 而一些电化学活性物质的引入可能使隔膜具备新的功能. 例如, 艾新平课题组^[48]通过在商品化隔膜基材上浸渍具有电化学活性的聚 3-癸基噻吩(poly(3-decylthi-

ophene), P3DT), 发展出具有过充保护功能的电压敏感隔膜. 由于填充在隔膜微孔中的电活性聚合物在 3.7 和 3.5 V 可分别发生 PF₆⁻ 的可逆嵌入和脱出, 使隔膜在电子导电态和绝缘态之间进行可逆转换, 从而赋予隔膜电压敏感功能. 当过充发生时, 电压敏感隔膜因呈电子导电态而旁路掉充电电流, 从而防止电池电压上升. 而具有更高钳制电势的聚对苯(*p*-polyphenyl, PPP)/聚苯胺复合膜(poly-aniline, PAn)^[49]则可为 4.2 V 级锂离子电池提供过充保护. 在正常充放电条件下, 复合隔膜为电子绝缘体, 隔膜中仅发生离子传导; 但当过充发生时, PPP 和 PAn 先后发生 p-型掺杂, 成为电子导体. 因此, 隔膜发挥类似氧化还原穿梭电对的作用, 抑制过充的进一步发生, 其机理如图 5 所示. 此外, 聚三苯胺(polytriphenylamine, PTPAn)^[50,51]修饰隔膜也有相似的过充保护作用.

在聚烯烃隔膜表面涂覆一层多巴胺(polydopamine)^[52], 其分子结构中的邻苯二酚结构增强了锂金属负极与隔膜之间的接触特性, 释放了锂金属在循环过程中的表面张力, 从而抑制锂枝晶的形成, 增强锂金属的循环稳定性(图 6). 扫描电子显微镜观测显示, 相比商品化 PE 隔膜和凝胶聚合物电解质, 使用多巴胺改性隔膜的锂金属电极 20 次循环后表面未出现明显枝晶, 电池循环 300 次后容量保持率大于 90%, 具有良好的应用前景. 日本研究者发现, 优化设计隔膜的微观孔结构也可改善电池的电化学性能. 通过模板法制备基于 PI 材料的具有三维规则排列多孔构造的“3DOM 隔膜”, 可以使锂金属均匀析出为粒状, 遏制电池充放电过程中锂枝晶的产生, 从而使锂金属负极的应用成为可能.

4 总结与展望

聚烯烃类隔膜材料由于其制造工艺成熟、化学稳

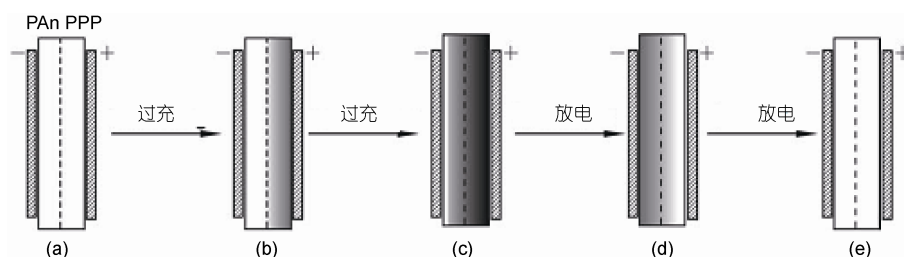


图 5 PPP/PAn 复合隔膜在过充条件下的工作机理示意图
深色部分表示电子导电状态

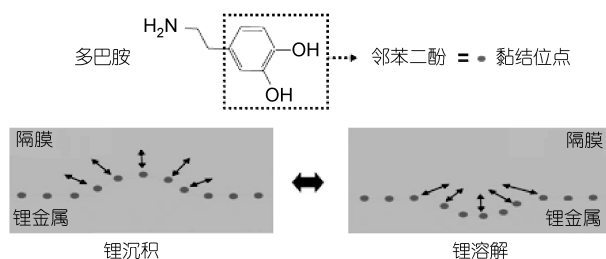


图6 多巴胺的分子结构及与锂金属在循环过程中作用的示意图

定性高、可加工性强等优点在一段时间内仍然是商品化隔膜材料的主流,尤其是PE的热闭孔温度对抑制

电池中某些副反应的发生及阻止热失控具有重要意义。因此,发展基于聚烯烃(尤其是聚乙烯)隔膜的高性能改性隔膜材料,进一步提高隔膜的安全特性和电化学特性仍将是隔膜材料研发的重点。目前,高度普及的智能手机和平板电脑(特别是美国苹果公司)所用的锂离子电池已广泛采用陶瓷涂覆隔膜,已呈现标准化装配趋势。随着锂离子电池的大型化和在电动汽车等领域的应用,建立隔膜构造、隔膜孔径尺度与分布的有效调控方法,以及引入电化学活性基团等使聚烯烃隔膜多功能化,将是隔膜发展的重要方向。针对耐热聚合物隔膜等的研发及产业化工作也将得到大力推进。

参考文献

- 1 Zhang S S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2007, 164: 351–364
- 2 吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 等. 锂离子电池——应用与实践. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 3 Tobishima S, Yamaki J. A consideration of lithium cell safety. *J Power Sources*, 1999, 81-82: 882–886
- 4 Roth E P, Doughty D H, Pile D L. Effects of separator breakdown on abuse response of 18650 Li-ion cells. *J Power Sources*, 2007, 174: 579–583
- 5 Arora P, Zhang Z M. Battery separators. *Chem Rev*, 2004, 104: 4419–4462
- 6 Vito D N, Giffin L S, Guinevere A. Polymer electrolytes: Present, past and future. *Electrochim Acta*, 2011, 57: 4–13
- 7 Song J Y, Wang Y Y, Wan C C. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 1999, 77: 183–197
- 8 Zhang P, Li L L, He D N, et al. Research progress of gel polymer electrolytes for lithium ion batteries. *Acta Polym Sin*, 2011: 125–131
- 9 Jeffrey W F. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 4554–4569
- 10 Jeong H S, Hong S C, Lee S Y. Effect of microporous structure on thermal shrinkage and electrochemical performance of Al_2O_3 /poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) composite separators for lithium-ion batteries. *J Membr Sci*, 2010, 364: 177–182
- 11 Jeong H S, Lee S Y. Closely packed SiO_2 nanoparticles/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) layers-coated polyethylene separators for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 6716–6722
- 12 Park J H, Cho J H, Park W, et al. Close-packed SiO_2 /poly(methyl methacrylate) binary nanoparticles-coated polyethylene separators for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 8306–8310
- 13 Choi E S, Lee S Y. Particle size-dependent, tunable porous structure of a SiO_2 /poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-coated poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite separator for a lithium-ion battery. *J Mater Chem*, 2011, 21: 14747–14754
- 14 Fang J, Kellarakis A, Lin Y W, et al. Nanoparticle-coated separators for lithium-ion batteries with advanced electrochemical performance. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 14457–14461
- 15 Kim M, Han G Y, Yoon K J, et al. Preparation of a trilayer separator and its application to lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 8302–8305
- 16 Augustin S, Hennige V D, Horpel G, et al. Ceramic but flexible: New ceramic membrane foils for fuel cells and batteries. *Desalination*, 2002, 146: 23–28
- 17 中华人民共和国科学技术部. 锂离子动力电池用高安全性隔膜开发取得重大突破. http://www.most.gov.cn/gnwkjdt/201307/t20130703_106882.htm. 2013-07-03
- 18 Fu D, Luan B, Argue S, et al. Nano SiO_2 particle formation and deposition on polypropylene separators for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 206: 325–333
- 19 Takemura D, Aihara S, Hamano K, et al. A powder particle size effect on ceramic powder based separator for lithium rechargeable battery. *J Power Sources*, 2005, 146: 779–783
- 20 赵金保, 张鹏, 杨娉婷. 一种陶瓷隔膜及其在电池中的应用及含该陶瓷隔膜的电池. 中国专利, 201310006942.6. 2013-01-23
- 21 Shin W K, Kim D W. High performance ceramic-coated separators prepared with lithium ion-containing SiO_2 particles for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2013, 226: 54–60

- 22 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 Power Sources*, 2010, 195: 6192–6196
- 23 张鹏, 王丹, 王瑾. 改性微孔隔膜及其制备方法和应用. 中国专利, 201110203332.6. 2013-04-10
- 24 Jung Y S, Cavanagh A S, Gedvilas L, et al. Improved functionality of lithium-ion batteries enabled by atomic layer deposition on the porous microstructure of polymer separators and coating electrodes. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1022–1027
- 25 Kim M, Park J H. Inorganic thin layer coated porous separator with high thermal stability for safety reinforced Li-ion battery. *J Power Sources*, 2012, 212: 22–27
- 26 Zhang S S, Xu K, Jow T R. An inorganic composite membrane as the separator of Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2005, 140: 361–364
- 27 Ding J, Kong Y, Yang J R. Preparation of polyimide/polyethylene terephthalate composite membrane for Li-ion battery by phase inversion. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: A1198–A1202
- 28 Ding J, Kong Y, Li P. Polyimide/poly(ethylene terephthalate) composite membrane by electrospinning for nonwoven separator for lithium-ion battery. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: A1474–A1480
- 29 Huang X S. A lithium-ion battery separator prepared using a phase inversion process. *J Power Sources*, 2012, 216: 216–221
- 30 Stawski D, Halacheva S, Bellmann C, et al. Deposition of poly(ethyleneimine)/poly(2-ethyl-2-oxazoline) based comb-branched polymers onto polypropylene nonwoven fabric using the layer-by-layer technique. Selected properties of the modified materials. *J Adhes Sci Technol*, 2011, 25: 1481–1495
- 31 Qi W, Lu C, Chen P, et al. Electrochemical performances and thermal properties of electrospun poly(phthalazinone ether sulfone ketone) membrane for lithium-ion battery. *Mater Lett*, 2012, 66: 239–241
- 32 Lee J R, Won J H, Kim J H, et al. Evaporation-induced self-assembled silica colloidal particle-assisted nanoporous structural evolution of poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite separators for high-safety/high-rate lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 216: 42–47
- 33 Jeong H S, Choi E S, Jong H K, et al. Potential application of microporous structured poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/poly(ethylene terephthalate) composite nonwoven separators to high-voltage and high-power lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 5201–5204
- 34 Jiang W, Liu Z H, Kong Q S, et al. A high temperature operating nanofibrous polyimide separator in Li-ion battery. *Solid State Ion*, 2013, 232: 44–48
- 35 Miao Y E, Zhu G N, Hou H Q, et al. Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2013, 226: 82–86
- 36 Kim Y J, Kim H S, Doh C H, et al. Technological potential and issues of polyacrylonitrile based nanofiber non-woven separator for Li-ion rechargeable batteries. *J Power Sources*, 2013, 244: 196–206
- 37 Chung Y S, Yoo S H, Kim C K. Enhancement of meltdown temperature of the polyethylene lithium-ion battery separator via surface coating with polymers having high thermal resistance. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 4346–4351
- 38 Song K W, Kim C K. Coating with macroporous polyarylate via a nonsolvent induced phase separation process for enhancement of polyethylene separator thermal stability. *J Membr Sci*, 2010, 352: 239–246
- 39 Jeong Y B, Kim D W. Cycling performances of Li/LiCoO₂ cell with polymer-coated separator. *Electrochim Acta*, 2004, 50: 323–326
- 40 Xiong M, Tang H L, Wang Y D, et al. Expanded polytetrafluoroethylene reinforced polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene separator with high thermal stability for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2013, 241: 203–211
- 41 Eo S M, Cha E, Kim D W. Effect of an inorganic additive on the cycling performances of lithium-ion polymer cells assembled with polymer-coated separators. *J Power Sources*, 2009, 189: 766–770
- 42 Park J H, Park W, Kim J H, et al. Close-packed poly(methyl methacrylate) nanoparticle arrays-coated polyethylene separators for high-power lithium-ion polymer batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 7035–7038
- 43 Shi J L, Fang L F, Li H, et al. Enhanced performance of modified HDPE separators generated from surface enrichment of polyether chains for lithium ion secondary battery. *J Membr Sci*, 2013, 429: 355–363
- 44 Kim K J, Kim Y H, Song J H, et al. Effect of gamma ray irradiation on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for Li ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 6075–6080
- 45 Gwona S J, Choi J H, Sohn J Y, et al. Battery performance of PMMA-grafted PE separators prepared by pre-irradiation grafting technique. *J Ind Eng Chem*, 2009, 15: 748–751
- 46 Kim K J, Kim J H, Park M S, et al. Enhancement of electrochemical and thermal properties of polyethylene separators coated with polyvinylidene fluoride—Hexafluoropropylene co-polymer for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 198: 298–302
- 47 Sohn J Y, Im J S, Gwon S J, et al. Preparation and characterization of a PVDF-HFP/PEGDMA-coated PE separator for lithium-ion polymer battery by electron beam irradiation. *Radiat Phys Chem*, 2009, 78: 505–508

- 48 Li S L, Xia L, Zhang H Y, et al. A poly(3-decyl thiophene)-modified separator with self-actuating overcharge protection mechanism for LiFePO₄-based lithium ion battery. *J Power Sources*, 2011, 196: 7021–7024
- 49 Xiao L F, Ai X P, Cao Y L, et al. A composite polymer membrane with reversible overcharge protection mechanism for lithium ion batteries. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 589–592
- 50 Li S L, Ai X P, Yang H X, et al. A polytriphenylamine-modified separator with reversible overcharge protection for 3.6 V-class lithium-ion battery. *J Power Sources*, 2009, 189: 771–774
- 51 Feng J K, Ai X P, Cao Y L, et al. Polytriphenylamine used as an electroactive separator material for overcharge protection of rechargeable lithium battery. *J Power Sources*, 2006, 161: 545–549
- 52 Ryou M H, Lee D J, Lee J N, et al. Excellent cycle life of lithium-metal anodes in lithium-ion batteries with mussel-inspired polydopamine-coated separators. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 645–650

Progress in functional separator materials for lithium-ion batteries

ZHANG Peng¹, SHI Chuan², YANG PingTing¹, CHEN LiXiao² & ZHAO JinBao^{1,2}

¹ College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China;

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

As the application of Li-ion batteries has been expanding from consumer electronics to industrial usage including electric vehicles and energy storage, the separator, which is a critical component of a Li-ion battery, has gained much more attention to improve its performance. This paper reviews the research progress of ceramic coated separators, polymer modified separators and other functional separators from the viewpoint of the Li-ion battery safety and electrochemical performance. Furthermore, the paper also brings on the future prospect of functional separators which provides some references for the development of this area.

separator, lithium-ion battery, polyolefin, ceramic, polymer

doi: 10.1360/972013-767