

文章编号:1007-2780(2018)12-0973-09

聚对苯二甲酰对苯二胺锂离子电池 隔膜材料研究进展

何濂远,李京龙,闫鸿琛,谢春杰,田雯婷,施逸飞,庾新林*

(清华大学 化学工程系高分子研究所 先进材料重点实验室 北京 100084)

摘要:锂离子电池已经得到广泛应用,但是其隔膜安全性一直没有得到彻底解决。液晶高分子聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)具有优异的耐热、耐腐蚀、制品尺寸稳定性好等特点,其纤维材料对位芳纶具有优异的力学性能,因此 PPTA 作为锂离子电池隔膜材料具有很好的应用前景。但是将 PPTA 制备成多孔膜是一个巨大的技术挑战。本文从技术进展的角度,详细综述了锂离子电池隔膜制备技术的进展情况,对 PPTA 电池隔膜的各个技术路线进行比较分析。最后对本研究团队在 PPTA 锂离子电池隔膜领域所做工作进行简要介绍。结果表明,利用 PPTA 纳米纤维制备技术可以制备出厚度、孔隙率及电池性能优异的锂离子电池隔膜,PPTA 隔膜具有很好的应用前景。

关键词:锂离子电池;隔膜;PPTA;纳米纤维;液晶高分子

中图分类号:O633.4 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20183312.0973

Recent progress of poly(p-phenylene terephthalamide) separator for lithium ion battery

HE Lian-yuan, LI Jing-long, YAN Hong-chen, XIE Chun-jie,
TIAN Wen-ting, SHI Yi-fei, TUO Xin-lin*

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering,
Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Lithium-ion batteries develop rapidly these years and receive wide attention for their advantages of no memory effect, outstanding cycle retention and high power density. However, widely used polyolefin separators are still unsafe because they will shrink at high temperature. In order to solve this problem, people compose polyolefin separators with heat-resistant inorganic or organic materials to endow separators with resistance to thermal shrinkage as well as shutdown function. Among all these materials, poly(p-phenylene terephthalamide)(PPTA) separators is very promising for the thermal stability, good chemical resistance and excellent mechanical properties. However, it is still a great technical challenge for PPTA as separator due to the difficulty in manufacturing property. This review focuses on the technical developments of PPTA pure and composite separators, and introduces the contribution of our research team on PPTA separator. Pure and composite PPTA separators can be

收稿日期:2018-06-16;修订日期:2018-09-06.

* 通信联系人, E-mail: twox@tsinghua.edu.cn

produced using PPTA nanofiber self-assembly method, which results in controllable thickness, porosity of separator and excellent battery properties. The results show that PPTA separator is promising in lithium ion battery application as safe separator.

Key words: lithium ion battery; separator; poly(p-phenylene terephthalamide); nanofiber; liquid crystalline polymer

1 引言

高性能可充放锂离子电池(LIB)具有电池电压高、比能量高、工作温度范围宽、循环寿命长和无记忆效应等优点,在移动通讯、航空航天、国防军工等众多高技术领域得到广泛应用^[1-5]。并且随着新能源及环保的迫切需求,LIB 已经开始在电动汽车和储能等领域大规模应用。但是 LIB 的安全性一直是限制其发展及应用的关键问题。LIB 隔膜是锂离子电池安全性的关键组成部分。LIB 隔膜是电绝缘性多孔薄膜,隔膜性能的优劣不仅影响着电池的容量、循环寿命等性能,更对电池的安全性起着至关重要的作用。目前 LIB 隔膜主要使用聚乙烯、聚丙烯微孔膜以及聚乙烯/聚丙烯复合微孔膜。由于这两种聚烯烃材料熔点较低,高温热尺寸稳定性差,高温电流遮断性能差,导致在大电流充放电条件下,电池内部温度会急剧升高,造成电池内部发生短路,给电池的使用带来安全隐患。而动力电池在高功率放电性能和安全性方面对隔膜提出了更高的要求。因此,研究安全的隔膜材料对于 LIB 的发展和应用具有重要的意义。

2 锂离子电池隔膜性能要求

锂离子电池基本结构都是由正极、负极、隔膜和电解液组成(图 1)。

其中隔膜在锂离子电池中使正负极处于离子导通而电子绝缘的状态,这是锂离子电池发生电化学反应从而释放能量的基础。隔膜位于锂离子电池的正负极之间,当正负极材料以及电解液确定的情况下,隔膜的性能将直接决定电池的整体性能,可以说具有举足轻重的作用^[6-9]。正因为隔膜作用重大,因此性能要求多且苛刻。

化学稳定性。除了使正负极隔离不直接发生化学反应外,隔膜本身也需要具有足够的化学稳定

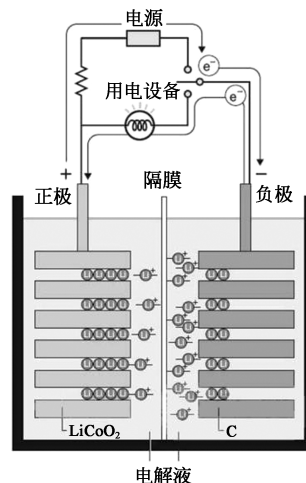


图 1 锂离子电池的结构及工作原理

Fig. 1 Structure and working principle of lithium ion battery

性。化学稳定性分 3 个层次:首先隔膜中不能含有与正负极活性物质或者电解质发生副反应的物质,否则会使活性物质失活甚至使整个电池性能迅速劣化;其次,隔膜本身不能与正负极的活性物质或者电解液发生反应。也就是说,隔膜本身须在电池体系中长期保持自身的性质不变;最后,隔膜须在强氧化还原条件下不发生电化学反应。锂离子电池充放电时的电压窗口一般为 3.0~4.2 V,隔膜需要在这一电压窗口内保持化学性质的稳定,不能发生影响电池性能的副反应。

厚度及均匀性。隔膜厚度会影响电池的能量密度、自放电以及离子导率。为了追求更高的电池密度,在保证强度的情况下,隔膜越薄越好。隔膜越薄,阻抗越低,就能在高倍率情况下释放出更多的电量。另一方面,隔膜过薄,则正负极之间距离近,更容易导致电池的自放电^[10-11],电池的放电容量会有相应的下降。

孔隙率。孔隙率主要影响隔膜的离子导率以及热闭合性能。孔隙率越高,则储存电解液的空间以及可供锂离子传输的空间比例就越高,锂离子传输阻力越小,离子导率就越高。同时,孔隙率

越高, 隔膜中固态物质占的体积比就越小, 在受热融化时就更难以将孔隙完全填补, 热闭合性能将会受到影响^[12]。

孔径。目前常用正负极均采用“活性材料+粘合剂+集流体”的形式^[13]。这样的正负极在组装及电解液浸泡过程中可能会产生活性材料的脱落。为了避免正负极活性材料相互接触的隐患, 隔膜的孔径必须小于活性材料的最小粒径。但同时, 孔径又不能太小, 否则会增加锂离子传输的阻力, 降低离子导率。

渗透性。当隔膜的孔隙率与厚度确定后, 渗透性反映的是隔膜中孔道的曲折程度。曲折程度越低, 渗透性越好, 则隔膜的离子导率也就越高^[14]。隔膜渗透性的均匀性也会影响电池的安全性。渗透性不均匀会导致电极各处的电流密度不同, 电流密度较大的地方更容易产生锂的不均匀沉积诱发枝晶的产生^[15], 降低电池的安全性。因此, 要求隔膜中的孔道在各处具有均匀的分布。

机械强度。机械强度也是锂离子电池隔膜的一项关键参数, 较高的机械强度可以保证隔膜在装配过程及电池充放电过程中保持隔绝的完整性。机械强度包含两个方面。一个是纵向拉伸强度^[16], 须高于 100 MPa; 另一个是穿刺强度^[17], 需高于 300 g, 以防止在电池装配及使用过程中被意外刺穿。

润湿性。润湿性可以细分为浸润性与持液率。浸润性衡量的是隔膜本身是否容易被电解液润湿, 持液率衡量的是隔膜在孔隙中长久存储电解液的能力。浸润性越好, 则隔膜更加容易被电解液润湿, 可以加快组装过程的速度^[18]。

尺寸稳定性。尺寸稳定性考察隔膜在浸润电解液前后是否发生卷曲, 以及在产生较大温度变化时在三维尺寸上是否能保持稳定。浸润电解液后发生卷曲则会给电池组装过程带来操作难度; 三维尺寸上的稳定性有利于提高电池的安全性。

热收缩。热收缩性能, 即在高温下的隔膜尺寸稳定性, 对于锂离子电池而言是影响电池安全的关键性因素。常用的聚烯烃材料, 由于其多为拉伸法制备的多孔结构, 且熔点较低, 因此在接近熔点时会发生明显的收缩现象。一旦在异常受热的情况下隔膜收缩, 正负极片将有可能发生直接接触、短路, 造成热失控的恶性循环。

热闭合性能。热闭合是利用聚烯烃较低熔点的特性, 在隔膜发生热失控时聚烯烃融化将孔隙封堵, 从而切断锂离子的传输通路, 以达到切断电路防止进一步热失控的目的。

成本。作为成熟的商业化材料, 成本是一个绕不开的话题。之所以现在聚烯烃隔膜运用如此广泛, 其低廉的成本是一个非常重要的因素。

3 锂离子电池隔膜研究进展

从以上锂离子电池隔膜性能要求来看, 聚烯烃隔膜较低的熔点是 LIB 安全性较差的本源。因此, 为了提升 LIB 隔膜的安全性同时保持或提升电池性能, 目前主要有两种发展趋势。

3.1 功能化聚烯烃复合隔膜

这一技术路线主要是将聚烯烃隔膜与其他材料复合, 制备功能化的聚烯烃复合隔膜, 在利用聚烯烃多孔膜热闭合特性的同时, 借助其他材料提升隔膜耐热性与浸润性。

一种思路是将聚烯烃隔膜与其他高分子材料复合, 这方面的研究包括: PVDF/PE 复合微孔膜^[19]、用偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (PVDF-HFP) 包覆 PE 微孔膜并通过辐照增加结合强度^[20]、用电纺偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物 (PVDF-CTFE) 纤维包覆 PP 微孔膜^[21]、通过旋涂后交联制备的聚氧化乙烯 (PEO) 包覆聚丙烯微孔膜^[22]等。但是与聚烯烃复合的高分子材料本身的熔点并不高 (如 PVDF 熔点为 177 °C), 因此复合隔膜尽管在浸润性上有显著提升, 但耐热性依然是一个待解决的问题。

另一种思路是将聚烯烃隔膜与耐高温同时又具有亲水性的无机材料复合, 这方面已有的研究包括: 利用多巴胺自聚作为粘合剂同时改善亲水性的 Al_2O_3 包覆 PE 微孔膜^[23]、以丁苯橡胶 (SBR) 和羧甲基纤维素 (CMC) 为粘合剂的 Al_2O_3 包覆 PE 微孔膜^[24], 以 PVDF-HFP 为粘合剂的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 包覆聚烯烃隔膜^[25-29]等, 以及将两种思路进行组合的功能高分子/无机材料/聚烯烃复合隔膜^[30-32]。这些复合隔膜借助耐高温的无机材料获得了较高的耐热性, 但是仍面临难题。因为要将无机材料与已经成型的聚烯烃多孔膜复合必须添加粘合剂, 粘合剂不足则这些粉末状的无机材料容易脱落, 添加过量则容易堵塞原

有的离子孔道,造成离子导率下降。这些高分子粘合剂在有机电解液中容易溶胀,进而失去粘性。另外,与第一种思路相同的问题是,这些高分子粘合剂本身的熔点并不高,不能彻底解决聚烯烃隔膜的安全隐患。

3.2 非聚烯烃隔膜

另一种趋势则是将聚烯烃多孔膜基底直接替换成其他的耐高温、亲水性材料制备的隔膜,这种方法解决了必须与聚烯烃复合的难题,同时通过一些较低熔点的材料可以获得热闭合性能。

目前这方面的研究有:聚酰亚胺(PI)/PVDF/PI 电纺丝复合隔膜^[33]、PVDF/间位芳纶(PMIA)/PVDF 电纺丝复合隔膜^[34]、聚对苯撑苯并双恶唑(PBO)纳米纤维膜^[35]等。这些隔膜在孔隙率、耐热性、浸

润性方面平衡非常出色,但是其制造成本非常高昂。

4 PPTA 锂离子电池隔膜

聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)是一种溶致液晶高分子,分子主链上苯环和酰胺呈平面共轭状态,导致其分子链非常刚性;而且分子间可以形成氢键作用。将 PPTA 分子取向排列可以制备成高强高模纤维,我国称为对位芳纶。对位芳纶纤维从开发出来已经有 40 年的历史^[36],已经是一种成熟的高性能纤维,从成本上来说具有非常大的优势。其具有密度小(1.44 g/cm^3)、比强度高(比强度为普通钢丝的 6 倍)、耐热性好(热分解温度高达 550°C)、耐腐蚀性及化学稳定性好等优点,广泛用于民用及军工领域^[37-38]。与结构接近的聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)相比,对位芳纶的力学性能更加优秀,耐有机溶剂性更佳,同时纤维的吸水率更低。这些特点都表明,PPTA 是更加适用于电池隔膜的材料。

但是,将 PPTA 制备成锂离子电池隔膜在技术上还面临巨大的挑战。由于 PPTA 难以溶解,利用相分离制备 PPTA 多孔膜技术难度巨大,而且难以实现稳定的工业生产;利用无纺布法制备隔膜在原理上虽然可行,但是因为现有的对位芳纶纤维直径都在 $10 \mu\text{m}$ 左右,直接利用对位芳纶短纤或浆粕制备隔膜存在隔膜强度低,结构不均匀等问题;利用涂覆法在聚烯烃隔膜表面复合上

PPTA 隔膜是一个折中的方法,但是同样需要解决 PPTA 和聚烯烃隔膜粘接的问题;利用 PPTA 纳米纤维制备锂离子电池隔膜是最近几年出现的新的方法,但是目前工艺不成熟,还需要进一步发展改进。

4.1 PPTA/聚烯烃复合隔膜

对位芳纶纤维已经是成熟的工业化产品,因此,将对位芳纶纤维破碎纳米化,再与聚烯烃隔膜复合制备 PPTA/聚烯烃复合隔膜也成为了最常用的解决思路^[39-40]。

Kotov 等开发出了化学劈裂法来制备芳纶纳米纤维(ANF)^[41-43]。该法通过强碱氢氧化钾,在二甲基亚砜(DMSO)中将对位芳纶分子链上的酰胺键部分去质子化,使 PPTA 分子链带负电荷,然后利用阴离子化的 PPTA 长链之间的静电排斥作用,成功制备了 PPTA 纳米纤维的均匀分散液。以这种阴离子化的芳纶纳米纤维为建造基材,将其与聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)^[41]、PEO^[42]、聚丙烯酸(PAA)^[43]复合,制备出了透明、耐高温、高强度的芳纶纳米纤维复合薄膜材料。这些隔膜材料力学性能优异,防锂枝晶穿刺能力强,但是由于孔隙率低,电池容量较低,充放电性能差。

为了改善上述隔膜的性能,将 PPTA 纳米纤维与聚烯烃隔膜进行复合是一个好的解决方案。但是聚烯烃本身亲水性非常差,与 PPTA 纳米纤维之间缺乏足够强的作用力;同时,PPTA 纳米纤维分散于强碱性的 DMSO 溶液中,无法添加常规的粘合剂来使其与聚烯烃复合。Hu 等利用多巴胺将 PPTA 纳米纤维与聚丙烯隔膜结合在一起^[44-45],得到的 ANF 与聚丙烯复合隔膜具有较好的高温尺寸稳定性,同时也被赋予了较好的亲水性,同时离子导率也得到提高,展现出了较为出色的倍率性能^[46]。但是其使用多巴胺作为粘合剂,其长期使用的稳定性并没有得到研究。

除了利用 PPTA 纳米纤维,也有研究将芳纶纤维制备成浆粕,采用涤纶纤维作为粘合材料,共同热压形成无纺布的方式制备隔膜材料^[47-48]。该隔膜具有与常用的聚烯烃隔膜接近的孔隙率与阻抗,具有一定的实用价值。但是涤纶材料耐热性并不高,依然不能彻底解决隔膜耐热性问题。而且浆粕和涤纶纤维都是粗纤维,不能用于制备薄的隔膜。此外,上述制备 PPTA 复合隔膜的方法

法仍然存在两个问题。

其一是这些方法均是以已经生产完成的对位芳纶纤维为原料,将其破碎成纳米纤维或者浆粕后再进行复合。从整个生产过程来看,这些方法是先从反应物聚合产生芳纶树脂,通过液晶纺丝的方法将树脂纺丝成高强度的芳纶纤维,然后再将纤维破碎与其他材料进行复合生产宏观材料。这种方法经历了“自下而上、自上而下、自下而上”三步过程,过程繁琐费事,同时会带来巨大的资源与能量浪费。如果能够在聚合反应的过程中就控制 PPTA 形成纳米纤维并产生孔道结构,那么便可以省去后面的两步,只通过一次自下而上的聚合过程就可以得到 PPTA 复合隔膜。

另一个问题则是依然没有解决粘合剂的问题,在上面的制备方法中,PEO、PDDA、多巴胺以及涤纶纤维分别起到了粘合剂的作用,但是存在使用稳定性差、耐热性差、成本高等问题。

本课题组在研究过程发现了一种通过不良溶剂诱导相分离合成多孔的 PPTA 纳米纤维的方法(图 2)。

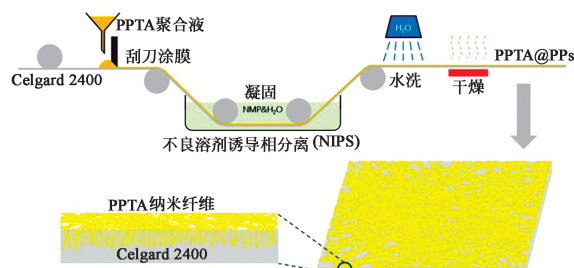


图 2 PPTA@PPs 制备流程示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the fabrication process of PPTA@PPs

通过调节 PPTA 聚合过程中的反应物浓度和助溶剂浓度,并且将聚合得到的聚合液置于特定浓度的凝固浴中进行凝固,即可得到均匀多孔的 PPTA 纳米纤维多孔网络结构。将这种方法应用于多孔的聚烯烃隔膜上,则 PPTA 聚合液因为粘度较低可以深入聚烯烃的孔道之中,而在凝固成纳米纤维的过程中体积膨胀,在凝固之后产生锚定作用和聚烯烃隔膜产生牢固结合。这种物理锚定的强度足以替代粘合剂,同时具有良好的耐久性。利用这种方法,可以连续制备芳纶纳米纤维/聚烯烃复合隔膜,具有很强的实用价值。

4.2 纯 PPTA 锂离子电池隔膜

将 PPTA 与聚烯烃隔膜进行复合,存在难以粘接、电池性能下降等问题。因此,近些年开始出现纯 PPTA 锂离子电池隔膜的研究。

Ifuku 等将 ANF 制备方法中的 KOH 及 DMSO 换成了碱性较弱的 NaOH 的 10%(质量分数)水溶液,通过碱液破坏部分酰胺键对 PPTA 进行部分水解,之后通过高压水射流雾化处理的方法,将芳纶纤维破碎成纳米纤维^[49]。之后,将破碎后的纳米纤维抽滤并干燥,得到纯对位芳纶的隔膜。这种方法一方面生产过程繁琐,需要“自下而上、自上而下、自下而上”的三步过程,而且得到的隔膜孔隙率低,电池性能较差。

王纯等利用浓硫酸为溶剂,PVP(聚乙烯基吡咯烷酮)、PEG(聚乙二醇)为致孔剂,将商用 PPTA 纤维溶解后,在纯水中进行相分离过程制备了高通量的 PPTA 平板多孔膜用于水分离过程^[50-52]。该工作在与玻璃基底接触的界面上出现了 PPTA 纳米纤维多孔膜的结构,但并未做更深入的研究来调控整个膜的形貌,作者认为相分离过程中原纤化微孔结构的形成原因是表面上致孔剂 PEG 的溶出。

本课题组创造性地采用了在 PPTA 聚合完成之后直接制备 PPTA 纳米纤维的方式制备出了对位芳纶纳米纤维隔膜^[53]。在该研究中,PPTA 聚合体系中被加入了少量辅助成纤的端甲基聚氧乙烯醚(mPEG),并在聚合后得到的 PPTA 冻胶体中加入 N-甲基吡咯烷酮将聚合体分散成具有良好流动性的凝胶体。接着在高速搅拌剪切的条件下向该凝胶体中加入水或醇类沉淀

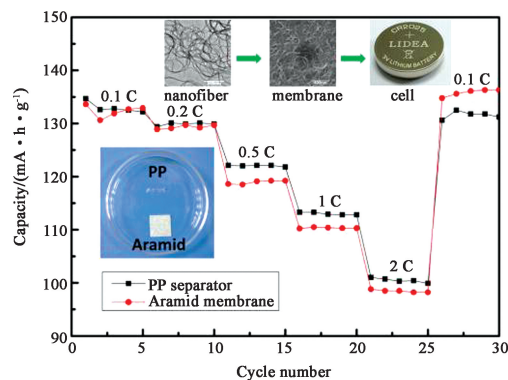


图 3 PP 隔膜和芳纶隔膜组装电池测定倍率性能图

Fig.3 C-rate capabilities of cells assembled with PP separator and aramid membrane

剂,得到可以稳定均匀的 PPTA 纳米纤维分散液。将这种纳米纤维分散液进行抽滤并干燥后得到多孔结构的 PPTA 锂离子电池隔膜。该方法操作简单,得到的孔结构均匀,具有很好的工业化应用前景。但是因为在制备过程中使用负压抽滤的方法制备隔膜,在抽滤过程中纤维会因为压力而变得密实。在之后的加热干燥过程中,水分迅速蒸发,毛细现象的出现会导致纤维之间发生聚并。这两个因素导致这种方法制备的隔膜孔隙率

不高,因而离子导率比常用的 Celgard 2400 隔膜要低(图 3)。

本课题组最近将不良溶剂诱导相分离过程进行改进,通过优化涂膜基底,并采用冷冻干燥的方法避免毛细现象带来的纤维聚并孔隙减少的问题,制备出了具有超高孔隙率的独立支撑的 PPTA 纳米纤维膜。该隔膜将离子导率提高了一个数量级(和聚烯烃及其他对位芳纶隔膜相比,表 1),非常适于大电流放电的锂离子动力电池使用。

表 1 3 种隔膜与孔隙率相关的参数对比

Tab.1 Comparison of the properties related to the porosity of the three separators

样品 名称	密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	表观密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	膜厚/ μm	理论 孔隙率/%	实测 孔隙率/%	电解液持 液量/%	液体通量/ $(L \cdot m^{-2} \cdot h)$
Celgard 2400	0.89~0.92	0.54	25	39%—41%	~38%	90%	84
纳米纤维膜 ^[53]	1.44	—	22~26	—	11.1~22.2	125~146	—
自支撑膜	1.44	0.082	100	94	~91	1 250	1 125

5 展 望

液晶高分子 PPTA 优异的性能及良好的性价比使其有望成为新一代安全高性能锂离子电池隔膜材料。但是研究开发出可规模生产、同时性能优异稳定的 PPTA 隔膜还需要大量的研究改进。从目前研究进展看,将 PPTA 纳米纤维制备

方法进行改进,将 PPTA 与聚烯烃隔膜进行复合,进而制备出孔结构均匀可控、隔膜厚度符合锂离子电池应用要求的方案最具应用前景。从长远来看,PPTA 纳米纤维自支撑隔膜具有很好的潜在应用价值。但是该方案还需要和锂离子电池紧密结合,严格评估其真实使用性能。此外在 PPTA 自支撑隔膜制备方法上还需要进一步改进,以提高其工业规模生产的便利性和稳定性。

参 考 文 献:

- [1] WAKIHARA M. Recent developments in lithium ion batteries [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2001, 33(4): 109-134.
- [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*,2005,35(6):468-470.
YI T F, HU X G, GAO K. Research and development status of separators for Li-ion batteries [J]. *Battery Bi-monthly*, 2005, 35(6): 468-470. (in Chinese)
- [3] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359-367.
- [4] 刘国强,厉英.先进锂离子电池材料[M].北京:科学出版社,2015.
LIU G Q, LI Y. *Advanced Lithium-ion Battery Materials* [M]. Beijing: Science Press, 2015. (in Chinese)
- [5] 王振华,彭代冲,孙克宁.锂离子电池隔膜材料研究进展[J].*化工学报*,2018,69(1):282-294.
WANG Z H, PENG D C, SUN K N. Research progress of separator materials for lithium ion batteries [J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(1): 282-294. (in Chinese)
- [6] XIANG Y Y, LI J S, LEI J H, *et al.* Advanced separators for lithium-ion and lithium-sulfur batteries; a review of recent progress [J]. *Chemsuschem*, 2016, 9(21): 3023-3039.

- [7] ARORA P, ZHANG Z M. Battery separators [J]. *Cheminform*, 2004, 35(50): 4419-4462.
- [8] ZHANG S S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(1): 351-364.
- [9] LEE H, YANILMAZ M, TOPRAKCI O, *et al.* A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(12): 3857-3886.
- [10] 杨增武, 苗萌, 贺狄龙. 锂离子电池自放电行为研究概述[J]. 电源技术, 2016, 40(6): 1309-1311.
YANG Z W, MIAO M, HE D L. Progress of self-discharge behavior of lithium-ion battery [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2016, 40(6): 1309-1311. (in Chinese)
- [11] 胡家佳, 许涛, 方雷. 锂离子电池自放电影响因素及测量方法研究[J]. 电源技术, 2017, 41(3): 495-497.
HU J J, XU T, FANG L. Research on factors and measure methods of lithium ion batteries self-discharge [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2017, 41(3): 495-497. (in Chinese)
- [12] DING J, KONG Y, YANG J R. Preparation of polyimide/polyethylene terephthalate composite membrane for lithium battery by phase inversion [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(8): A1198-A1202.
- [13] 柴丽莉, 张力, 曲群婷, 等. 锂离子电池电极粘结剂的研究进展[J]. 化学通报, 2013, 76(4): 299-306.
CHAI L L, ZHANG L, QU Q T, *et al.* Progress of electrode binder in lithium ion batteries [J]. *Chemistry*, 2013, 76(4): 299-306. (in Chinese)
- [14] HUTTEN I M. *Handbook of Nonwoven Filter Media* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [15] 程新兵, 张强. 金属锂枝晶生长机制及抑制方法[J]. 化学进展, 2018, 30(1): 51-72.
CHENG X B, ZHANG Q. Growth mechanisms and suppression strategies of lithium metal dendrites [J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(1): 51-72. (in Chinese)
- [16] ASTM International. Standard test method for tensile properties of plastics [EB/OL]. [2018-04-20]. <https://www.astm.org/Standards/D638.htm>.
- [17] ASTM International. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting [EB/OL]. [2018-04-20]. <https://www.astm.org/Standards/D882>.
- [18] HWANG K, KWON B, BYUN H. Preparation of PVDF nanofiber membranes by electrospinning and their use as secondary battery separators [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 378(1/2): 111-116.
- [19] FANG L F, SHI J L, LI H, *et al.* Construction of porous coating layer and electrochemical performances of the corresponding modified polyethylene separators for lithium ion batteries [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(21): 41036.
- [20] 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]. *Journal of Power Sources*, 2012, 198: 298-302.
- [21] LEE H, ALCOUTLABI M, TOPRAKCI O, *et al.* Preparation and characterization of electrospun nanofiber-coated membrane separators for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(9): 2451-2458.
- [22] MAN C Z, JIANG P, WONG K W, *et al.* Enhanced wetting properties of a polypropylene separator for a lithium-ion battery by hyperthermal hydrogen induced cross-linking of poly(ethylene oxide) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30): 11980-11986.
- [23] LEE T, LEE Y, RYOU M H, *et al.* A facile approach to prepare biomimetic composite separators toward safety-enhanced lithium secondary batteries [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(49): 39392-39398.
- [24] SHI C, ZHANG P, CHEN L X, *et al.* Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 547-553.
- [25] JEONG H S, LEE S Y. Closely packed SiO₂ nanoparticles/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) layers-coated polyethylene separators for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(16): 6716-6722.
- [26] LIU H Y, XU J, GUO B H, *et al.* Effect of SiO₂ content on performance of polypropylene separator for lithium ion batteries [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(23): 205-212.

- [27] LIU H Y, XU J, GUO B H, *et al.* Preparation and performance of silica/polypropylene composite separator for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(20): 6961-6966.
- [28] LIU H Y, XU J, GUO B H, *et al.* Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite ceramic layers on performance of polypropylene separator for lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 14105-14110.
- [29] KIM K J, KWON H K, PARK M S, *et al.* Ceramic composite separators coated with moisturized ZrO_2 nanoparticles for improving the electrochemical performance and thermal stability of lithium ion batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(20): 9337-9343.
- [30] LEE Y, LEE H, LEE T, *et al.* Synergistic thermal stabilization of ceramic/co-polyimide coated polypropylene separators for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 294: 537-544.
- [31] WANG J, HU Z Y, YIN X N, *et al.* Alumina/phenolphthalein polyetherketone ceramic composite polypropylene separator film for lithium ion power batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 159: 61-65.
- [32] YANG P T, ZHANG P, SHI C, *et al.* The functional separator coated with core-shell structured silica-poly(methyl methacrylate) sub-microspheres for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 474: 148-155.
- [33] WU D Z, SHI C, HUANG S H, *et al.* Electrospun nanofibers for sandwiched polyimide/poly(vinylidene fluoride)/polyimide separators with the thermal shutdown function [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176: 727-734.
- [34] ZHAI Y Y, WANG N, MAO X, *et al.* Sandwich-structured PVDF/PMIA/PVDF nanofibrous separators with robust mechanical strength and thermal stability for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(35): 14511-14518.
- [35] HAO X M, ZHU J, JIANG X, *et al.* Ultrastrong polyoxazole nanofiber membranes for dendrite-proof and heat-resistant battery separators [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(5): 2981-2987.
- [36] KWOLECK S. Wholly aromatic carbocyclic polycarbonamide fiber having orientation angle of less than about 45° : US, 3819587 [P]. 1974-06-25.
- [37] YANG H H. *Aromatic High-Strength Fibers* [M]. New York: Wiley, 1989.
- [38] GARCÍA J M, GARCÍA F C, SERNA F, *et al.* High-performance aromatic polyamides [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(5): 623-686.
- [39] TAKAYANAGI M, KATAYOSE T. *N*-Substituted poly(*p*-phenylene terephthalamide) [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1981, 19(5): 1133-1145.
- [40] TAKAYANAGI M, KAJIYAMA T, KATAYOSE T. Surface-modified Kevlar fiber-reinforced polyethylene and ionomer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27(10): 3903-3917.
- [41] YANG M, CAO K Q, SUI L, *et al.* Dispersions of aramid nanofibers; a new nanoscale building block [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 6945-6954.
- [42] TUNG S O, HO S, YANG M, *et al.* A dendrite-suppressing composite ion conductor from aramid nanofibres [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6152.
- [43] YANG M, CAO K Q, YEOM B, *et al.* Aramid nanofiber-reinforced transparent nanocomposites [J]. *Journal of Composite Materials*, 2015, 49(15): 1873-1879.
- [44] WAITE J H. Surface chemistry: mussel power [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(1): 8-9.
- [45] LEE B P, MESSERSMITH P B, ISRAELACHVILI J N, *et al.* Mussel-inspired adhesives and coatings [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2011, 41: 99-132.
- [46] HU S Y, LIN S D, TU Y Y, *et al.* Novel aramid nanofiber-coated polypropylene separators for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(9): 3513-3526.
- [47] WANG Y, ZHAN H Y, HU J, *et al.* Wet-laid non-woven fabric for separator of lithium-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 616-619.
- [48] WANG Y, DOU X L, YAO Y Z, *et al.* Study on wet-laid nonwoven separator of lithium-ion battery [J]. *Textile Research Journal*, 2012, 82(16): 1659-1665.
- [49] IFUKU S, MAETA H, IZAWA H, *et al.* Facile preparation of aramid nanofibers from Twaron fibers by a down-sizing process [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(76): 40377-40380.

- [50] WANG C, XIAO C F, HUANG Q L, *et al.* A study on structure and properties of poly(*p*-phenylene terephthamide) hybrid porous membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 474: 132-139.
- [51] 王纯.对位芳香族聚酰胺多孔膜制备及性能研究[D].天津:天津工业大学,2016.
WANG C. Preparation and property study of poly(*p*-phenylene terephthamide) porous membranes [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2016. (in Chinese)
- [52] 王纯,肖长发,黄庆林.聚对苯二甲酰对苯二胺多孔膜的制备及表征[J].高分子材料科学与工程,2014,30(12): 149-154,159.
WANG C, XIAO C F, HUANG Q L. Fabrication and characterization of poly(*p*-phenylene terephthamide) porous membranes [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014, 30(12): 149-154, 159. (in Chinese)
- [53] LI J L, TIAN W T, YAN H C, *et al.* Preparation and performance of aramid nanofiber membrane for separator of lithium ion battery [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(30): 43623.

作者简介:何濂远(1993—),男,上海人,硕士,2018 年于清华大学获得硕士学位,主要从事对位芳纶纳米纤维用于锂电池方面的研究。E-mail: thuhsr.x@foxmail.com

虞新林(1973—),男,湖北十堰人,副研究员,2002 年于清华大学获得博士学位,主要从事液晶高分子高性能材料及生物医用材料的研究。E-mail: tuoxl@tsinghua.edu.cn