

# 聚乙烯醇/聚磷酸铵改性锂电隔膜的制备与性能

许德涟, 乔庆东\*, 李琪, 肖伟, 李莹

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:** 以高聚合度的聚磷酸铵 (APP) 为阻燃剂, 聚乙烯醇 (PVA) 为成膜骨架材料, 通过相转化法制备了 PVA/APP 改性隔膜, 并测定了改性隔膜的机械强度、湿润性、热稳定性、微观形貌以及电化学性能。探究 APP 添加量对改性隔膜性能的影响, 将改性隔膜在充满氩气的手套箱中组装成锂电池, 并评价其循环倍率性能。结果表明, 当 PVA 水溶液质量分数为 10%、APP 添加量为 8% (以 PVA 质量为基准) 时, 改性隔膜具有优异的电解液湿润性以及热稳定性, 吸液率达到 215.0%, 在 200 °C 下几乎不收缩; 改性隔膜的拉伸强度达到 47.4 MPa。在 0.1 C 倍率充放电条件下循环 50 次, 放电比容量为 143.2 mA·h/g, 库仑效率均 >97%, 容量保持率达到 95.1%, 而商用锂电池隔膜所组装电池的容量保持率只有 82.8%。

**关键词:** 锂电隔膜; 聚乙烯醇; 聚磷酸铵; 耐热性; 阻燃; 有机电化学与工业

中图分类号: TM912; TB383.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 01-0159-07

## Preparation and performance of PVA/APP modified lithium battery separators

XU Delian, QIAO Qingdong\*, LI Qi, XIAO Wei, LI Ying

(School of Petrochemical Engineer, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

**Abstract:** Polyvinyl alcohol (PVA)/ammonium polyphosphate (APP) modified separator was prepared through phase conversion method using APP with high degree of polymerization as flame retardant and PVA as film-forming framework material. The mechanical strength, wettability, thermal stability, microstructure, and electrochemical performance of the modified separator were then characterized. The influence of APP added on the performance of separator was further explored by assembling the separator into a lithium battery in a glove box filled with argon gas and evaluating its cycle rate performance. The results showed that when the PVA mass fraction was 10% in aqueous solution and the addition amount of APP was 8% (based on the mass of PVA), the modified separator exhibited excellent electrolyte wettability and thermal stability, with a liquid absorption rate of 215.0% and almost no shrinkage at 200 °C. Meanwhile, the tensile strength of the modified separator reached 47.4 MPa. Moreover, after 50 cycles at 0.1 C, the specific discharge capacity was 143.2 mA·h/g, the coulomb efficiency was more than 97%, and the capacity retention rate reached 95.1%, while the capacity retention rate of the battery assembled by commercial lithium battery diaphragm was only 82.8%.

**Key words:** lithium separator; polyvinyl alcohol; ammonium polyphosphate; thermal resistance; flame retardant; organic electrochemistry and industry

锂电池作为新型储能系统, 被广泛应用于新能源汽车等设备的移动电源中<sup>[1-2]</sup>。但其使用过程中频

繁发生安全事故, 受到人们的质疑, 越来越多的学者专注于解决锂电池的使用安全问题。造成锂电池

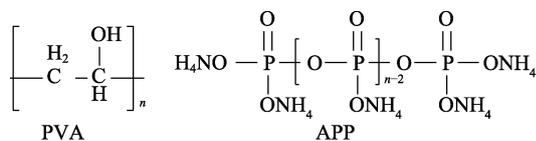
收稿日期: 2023-04-23; 定用日期: 2023-06-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230334

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目 (20082187)

作者简介: 许德涟 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 1120331231@qq.com。联系人: 乔庆东 (1963—), 男, 教授, E-mail: qiaqingdong@163.com。

使用不稳定的主要原因是隔膜的热稳定性差、受热易收缩、正负极接触发生短路<sup>[3-6]</sup>。开发热稳定性好、电解液湿润性强以及电化学稳定性好的隔膜是未来锂电池发展的关键。

目前,商用锂电池隔膜热稳定性差。研究人员对传统的聚烯烃隔膜进行改性,以提高其在高温下的稳定性<sup>[7]</sup>。赵高等<sup>[8]</sup>使用聚乙烯醇(PVA)为黏合剂制备了SiO<sub>2</sub>/PVA复合隔膜,该隔膜的热稳定性及其他综合性能均有所提高,热收缩率仅为1.2%,但未对隔膜所组装电池的电化学性能进行测试。PVA(结构式如下所示)是一种亲水性聚合物,采用PVA代替传统聚烯烃材料,通过非溶剂诱导相分离法可制备出PVA微孔隔膜,在160℃下没有出现形变,组装成电池每个循环的库仑效率达到99%<sup>[9]</sup>。聚磷酸铵(APP,结构式如下所示)按聚合度大小可分为低聚、中聚和高聚3种。APP的聚合度越大,水溶性越小。聚合度大于50称为高聚APP,高聚APP分解温度高、与高分子材料相容性好,是一种新型的高效无机阻燃剂。将新型阻燃剂APP加入到热稳定性较好的黏合剂PVA中,可制备出具有阻燃性能的隔膜,并应用于锂电池中<sup>[10]</sup>。



本文拟以PVA为基体,APP为阻燃功能填料,通过相转化法制备了PVA/APP改性隔膜,并对其热稳定性、湿润性以及电化学性能进行探究。旨在制备一种既具有阻燃性能又能保持良好电化学性能的隔膜。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PVA, AR, 天津市瑞金特化学品有限公司; APP [聚合度( $n$ )>1000], AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 商用锂电隔膜(Celgard), 日本旭化成株式会社; 电解液[六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)/乙烯碳酸酯(EC)+碳酸甲乙酯(EMC)+碳酸二甲酯(DMC)(体积比1:1:1)], 电池级, 太原力之源科技有限公司; 磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>), 电池级, 湖南杉杉新材料有限公司; 锂片, 电池级, 深圳天成和科技有限公司; 乙炔黑(C), 电池级, 国药集团化学试剂有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), AR, 无锡市亚泰联合化工有限公司。

SU8010 扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司; Nicolet 380 傅里叶变换红外光谱仪、ESCALAB

250 X 射线光电子能谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; DSA100 接触角测试仪, 德国 KRUSS 公司; TGA Q600 热重分析仪, 美国 TA 仪器公司; MB200B 氩气手套箱, 德国布劳恩惰性气体系统有限公司; CHI660E 电化学工作站, 上海辰华仪器公司; PARSTAT 2273 电化学综合测试站, 美国普林斯顿公司; CMT4503 微机控制电子万能试验机, 美特斯工业系统(中国)有限公司。

### 1.2 改性隔膜的制备

在烧杯中加入2g PVA与98g去离子水,在水浴中加热到95℃,持续加热搅拌4h,待PVA完全溶解后冷却至40℃,得到质量分数为10%的PVA水溶液;然后,将不同质量的APP粒子加入到20mL质量分数为10%的PVA水溶液中继续搅拌10h,至APP分散均匀,停止搅拌,静置消泡4h,得到APP添加量(以PVA质量为基准)分别为2%、4%、6%、8%、10%的成膜液。将5mL成膜液倒在清洁干燥的玻璃板上,用玻璃棒刮制厚度为50μm的隔膜,玻璃板转移到无水乙醇中浸渍12h,在通风阴凉处干燥后将隔膜放到70℃烘箱中24h以上,得到乳白色质地均匀的APP添加量分别为2%、4%、6%、8%、10%的PVA/APP改性隔膜,标记为A1、A2、A3、A4、A5。

### 1.3 隔膜的性能测试

#### 1.3.1 拉伸强度测试

将隔膜裁成10mm×300mm条状试样置于万能试验机上,在室温、拉伸速度为2mm/min的条件下测试隔膜的拉伸强度<sup>[11]</sup>。

#### 1.3.2 结构表征与微观形貌测试

用FTIR来表征隔膜的化学结构。将制备好的隔膜打孔后采用全发射探头(ATR)对隔膜进行FTIR测试。波数范围为4000~500cm<sup>-1</sup>。

隔膜喷金处理后,用扫描电子显微镜对其进行微观形貌测试,利用X射线光电子能谱仪(EDS)对隔膜的元素组成和表面元素进行测定。将裁剪后的隔膜浸泡在正丁醇中1h<sup>[12]</sup>,并记录烘干隔膜浸泡溶液前后的质量,按下式计算孔隙率:

$$\text{孔隙率}/\% = (W_1 - W_0) / (\rho V) \times 100 \quad (1)$$

式中: $W_0$ 和 $W_1$ 分别为吸液前后隔膜的质量,g; $\rho$ 为正丁醇密度(室温),为0.81g/cm<sup>3</sup>;  $V$ 为隔膜样品体积,cm<sup>3</sup>。

#### 1.3.3 吸液率

将制备好的隔膜冲成半径为6mm的圆片,称取隔膜的质量,记作 $m_0$ ,放到电解液中浸湿1h,使其充分吸收电解液,取出隔膜后擦掉表面多余的电解液,并称其质量,记作 $m_1$ ,按下式计算吸液率:

$$\text{吸液率}/\% = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100 \quad (2)$$

式中:  $m_0$  和  $m_1$  分别为吸液前后隔膜的质量, g。

### 1.3.4 热稳定性和阻燃性测试

通过观察隔膜在高温下的形态并使用热重分析仪对隔膜的热稳定性进行测试。设置参数为升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 温度范围  $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。用垂直燃烧实验法, 将隔膜竖立于万能试验机中, 点燃其下端, 通过记录火焰向上燃烧的时间、高度、燃烧速度等指标来评估隔膜的阻燃性能。

### 1.3.5 电化学性能测试

将活性物质  $\text{LiFePO}_4$ 、导电剂乙炔黑和黏结剂 PVDF 按质量比  $8:1:1$ , 使用 NMP 作为分散剂涂布于集流体铝箔上, 放入真空干燥箱  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥  $12\text{ h}$  后切片作为电池正极备用, 负极为金属锂片, 电解液为  $1\text{ mol/L LiPF}_6/[\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$  (体积比为  $1:1:1$ )] 混合溶液, 将改性隔膜冲成半径为  $6\text{ mm}$  的圆片备用, 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 型扣式半电池。循环伏安曲线采用电化学工作站进行测试, 电压范围  $3\sim 6\text{ V}$ , 扫速  $10\text{ mV/s}$ , 交流阻抗同样采用电化学工作站进行测试, 频率范围为  $10\text{ MHz}\sim 100\text{ kHz}$ , 交流振幅为  $10\text{ mV}$ 。恒流充放电循环测试采用电化学工作站 (蓝电测试系统) 进行循环倍率性能进行, 测试电压范围为  $2.5\sim 4.2\text{ V}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

纯 PVA 隔膜、APP 和 PVA/APP 改性隔膜 (A4) 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

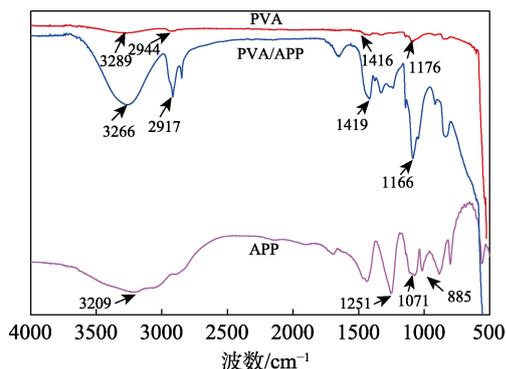


图 1 PVA、APP、PVA/APP 改性隔膜的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of PVA, APP, PVA/APP modified separator

由图 1 可以看出, 纯 PVA 隔膜在  $3289\text{ cm}^{-1}$  处有一较宽的吸收峰, 对应于基膜中  $-\text{OH}$  基的特征峰;  $2944$  和  $1416\text{ cm}^{-1}$  处分别对应于  $-\text{CH}_2-$  基团的伸缩振动峰和弯曲振动峰; 此外,  $1176\text{ cm}^{-1}$  处为 PVA 结晶区域  $\text{C}-\text{O}$  键的伸缩振动峰。未经处理的 APP 在  $3209\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{N}-\text{H}$  键的伸缩振动峰, 在  $1251\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{P}=\text{O}$  键的伸缩振动峰, 在  $1071$

和  $885\text{ cm}^{-1}$  处分别对应于  $\text{P}-\text{O}$  键的伸缩振动峰和不对称振动峰。从 PVA/APP 谱图中可以看出,  $3266\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰明显变宽, 这是由于加入阻燃剂 APP 后引入了  $\text{NH}_4^+$ , 与原有的  $-\text{OH}$  基特征峰重合<sup>[13]</sup>; 在  $1166\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度发生变化, 是因为引入的 APP 中  $\text{P}-\text{O}$  键特征峰与 PVA 中结晶区域  $\text{C}-\text{O}$  键的特征峰重合所致, 在  $1419\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰相比于纯 PVA 隔膜吸收峰强度增大, 这些变化都证明 PVA/APP 改性隔膜的成功制备。

用 SEM 对改性隔膜表面的微观形貌进行分析, 结果见图 2。由图 2a、b 可见, 改性隔膜 A4 表面具有良好的孔道结构, APP 均匀地分布在 PVA 表面。由图 2c、d 可见, 改性隔膜 A5 表面具有孔道结构, 但出现团聚, 堵塞孔道, 致使孔径变小的现象, 这是由于在制备过程中过量的 APP 加入到 PVA 溶液中分散不均匀, 产生团聚, 孔道分布不均匀。由此证明, 在 PVA 中掺杂适量的 APP 可在微粒之间形成高度连接的间隙, 为电解液的填充提供了多孔结构, 促进锂离子的传输, 提升电池的充放电性能。

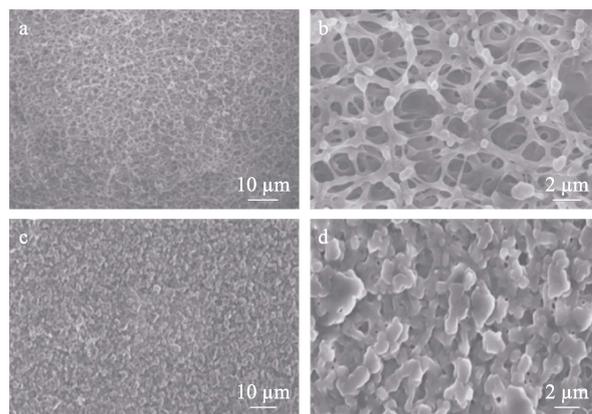


图 2 A4 (a、b) 和 A5 (c、d) 改性隔膜的 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of A4 (a, b) and A5 (c, d) modified separators

对改性隔膜 A4 进行 EDS 分析, 观察其元素分布, 结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, C、O、N、P 元素均匀分布在改性隔膜上, 而纯 PVA 隔膜只有 C、O 两种元素, 证明 APP 包覆在 PVA 中, 且在改性隔膜表面分布均匀。

### 2.2 拉伸性能

图 4 为 PVA/APP 改性隔膜和商用隔膜的拉伸性能。由图 4 可以看出, PVA/APP 改性隔膜的拉伸强度均高于 Celgard, 这是因为 PVA 中富含  $-\text{OH}$  基团 (图 1 中纯 PVA 在  $3289\text{ cm}^{-1}$  处出现  $-\text{OH}$  特征峰), 其在分子间和分子内均会形成氢键, 增强隔膜的机械强度<sup>[13]</sup>。

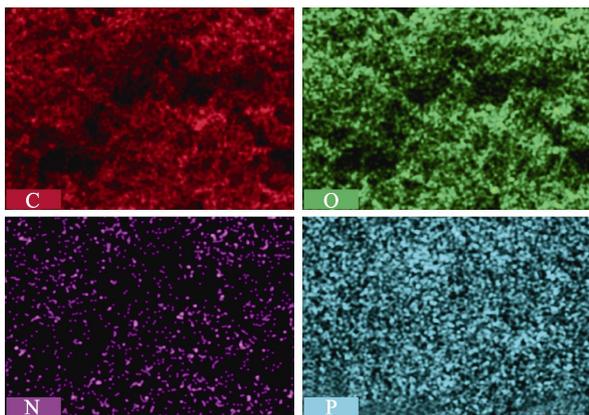


图 3 A4 改性隔膜的 EDS 元素分布图

Fig. 3 EDS element distribution spectra of A4 modified separator

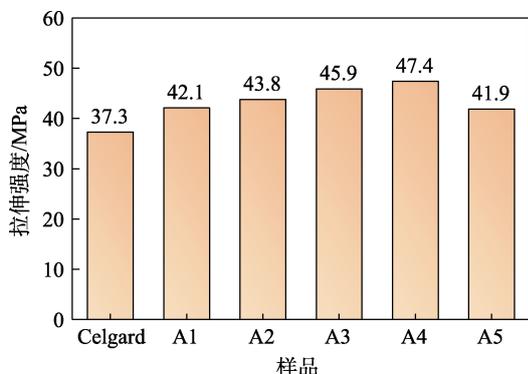


图 4 Celgard、A1、A2、A3、A4、A5 改性隔膜的拉伸强度

Fig. 4 Tensile strength of Celgard and A1, A2, A3, A4, A5 modified separators

由图 4 可见，随着 APP 添加量的增多，改性隔膜的拉伸强度逐渐增大；当 APP 添加量为 8% 时，改性隔膜的拉伸强度最大，达到 47.4 MPa，这是由于 PVA 中的—OH 与 APP 中的—NH<sub>2</sub> 形成氢键作用（图 1 中，PVA/APP 改性隔膜在 3266 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰相对于纯 PVA 明显变宽），增大了改性隔膜的机械强度；继续增加 APP 添加量至 10% 时，改性隔膜表面出现团聚现象，膜结构产生缺陷，导致其拉伸强度降低。由于隔膜较薄且柔软，进行拉伸测试时容易打皱，从而导致隔膜受力不均匀，造成实验误差，测试中分别对改性隔膜进行 5 次测试，取其平均值。

### 2.3 湿润性能

隔膜孔结构直接影响锂离子的传输效率。Celgard 和 A1、A2、A3、A4、A5 改性隔膜的孔隙率测定结果如图 5 所示。可以看出，Celgard 的孔隙率为 41.0%；随着 APP 的加入，改性隔膜的孔隙率逐渐增大；当 APP 添加量为 8% 时孔隙率达到最大，为 62.7%；继续增加 APP 添加量至 10% 时，孔隙率降低。通过 SEM 图可以得到印证，APP 添加量过大改性隔膜表面会出现团聚。

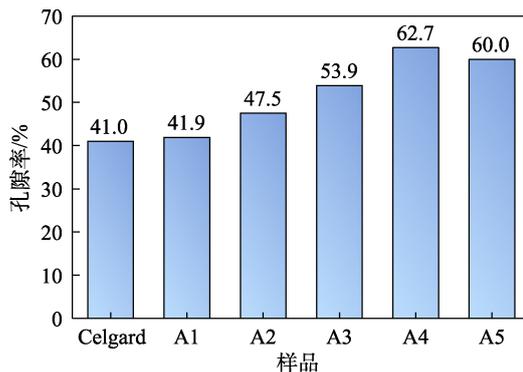


图 5 Celgard、A1、A2、A3、A4、A5 改性隔膜的孔隙率  
Fig. 5 Porosity of Celgard and A1, A2, A3, A4, A5 modified separators

先将隔膜置于实验台上，然后将电解液分别滴在 Celgard 与 A4 改性隔膜上，观察电解液在隔膜上的铺展情况，结果见图 6。可以看出，相对于 Celgard（图 6a），电解液能在改性隔膜（b）上迅速铺展。对电解液在 Celgard 与 A4 改性隔膜上铺展后的接触角进行测试，结果如图 7 所示。可以看出，Celgard 接触角为 42.0°，而 A4 改性隔膜接触角仅有 7.9°，与图 6 结果相同，证明隔膜具有良好的电解液湿润性。

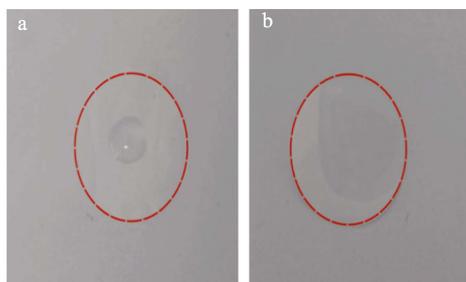


图 6 Celgard (a) 与 A4 改性隔膜 (b) 的润湿效果  
Fig. 6 Wettability of Celgard (a) and A4 (b) modified separator

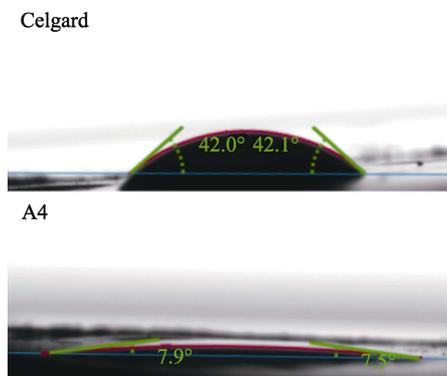


图 7 Celgard 与 A4 改性隔膜的接触角  
Fig. 7 Contact angle between Celgard and A4 modified separator

通过测试隔膜的吸液率进一步分析隔膜的湿润性，结果见图 8。可以观察到，随着 APP 添加量的

增加, 改性隔膜的吸液率逐渐升高, 与孔隙率变化趋势相同, A4 改性隔膜的吸液率最大, 可达 215.0%, 这是因为功能填料的加入改善了孔道结构, 加强了电解液与改性隔膜的相互作用, 使改性隔膜具有更好的电解液湿润性。当 APP 添加量为 10% 时, 改性隔膜的表面出现团聚现象, 破坏了孔道结构, 导致吸液率下降。

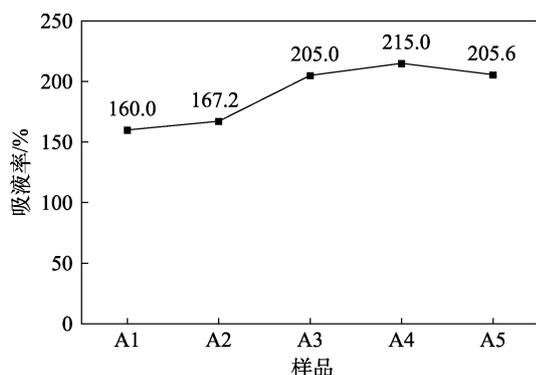


图 8 A1、A2、A3、A4、A5 改性隔膜的吸液率

Fig. 8 Liquid absorption rate of A1, A2, A3, A4, A5 modified separators

## 2.4 热稳定性及阻燃性

将 Celgard、纯 PVA 和不同 APP 添加量改性隔膜在 150 和 200 °C 的高温下放置 1 h 观察隔膜的形状, 结果如图 9 所示。

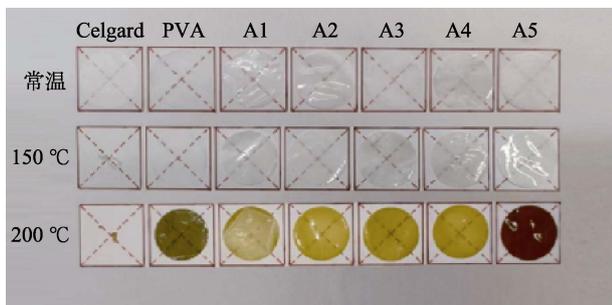


图 9 25、150、200 °C 下 Celgard、PVA、A1、A2、A3、A4、A5 改性隔膜热稳定性照片

Fig. 9 Photos of thermal dimensional stability of Celgard, PVA, A1, A2, A3, A4, A5 modified separators at 25, 150 and 200 °C

可以看出, Celgard 在 150 °C 时热收缩率已达 95% 以上; 纯 PVA 隔膜及改性隔膜的尺寸均保持不变。继续升温至 200 °C, 纯 PVA 及改性隔膜相对于 150 °C 时没有明显尺寸变化, 但其颜色随着 APP 添加量的升高由浅黄到深黄再变红。这是由于 APP 在高温下受热脱水生成聚磷酸铵或偏磷酸<sup>[14]</sup>, 添加 APP 的制件在高温下会变黄, APP 浓度越大变黄的程度越明显, 达到一定浓度和温度时就会变红。在 200 °C 高温下, 改性隔膜几乎不收缩, 具有优异的

热稳定性。

为了进一步证明改性隔膜具有优异的热稳定性, 采用热重法分析改性隔膜的热分解温度。图 10 是 Celgard 和不同 APP 添加量改性隔膜的 TG 曲线。可以看出, 在 0~200 °C 的升温过程中隔膜都会出现微量质量损失, 这是由于隔膜表面的水分蒸发所引起的。尽管 Celgard 的分解温度在 430 °C 左右, 但 PVA/APP 改性隔膜的可应用温度范围更广。氮气气氛下, PVA/APP 改性隔膜的失重分为 3 个阶段: 第一阶段为 0~120 °C 范围内的失重, 这是 PVA 样品中挥发性物质(水)的分解所致; 第二阶段为 240~340 °C 范围内的失重, 这是由于 PVA 大分子侧链的消除, 形成了水分子和小分子苯、醛、酮类可燃物质, 同时作为阻燃剂的 APP 也有部分分解所致, 失重率约为 30%; 第三阶段为 340~490 °C 范围内的失重, 这是 PVA 中 C—C 主链的分解所致<sup>[15]</sup>。随着 APP 添加量的提升, 改性隔膜的失重率呈减小趋势。温度高于 500 °C 后, Celgard 的残炭率仅为 1.3%, A5 改性隔膜的残炭率为 23.6%, A4 改性隔膜的残炭率为 15.4%, APP 的加入会抑制 PVA 的分解, 所以在 PVA 中加入 APP 能有效提升其热稳定性<sup>[16]</sup>。

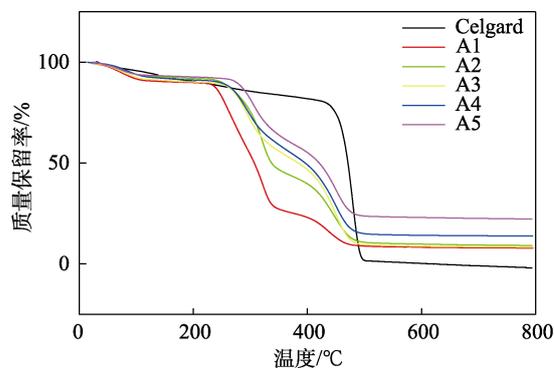


图 10 Celgard、A1、A2、A3、A4、A5 改性隔膜的 TG 曲线

Fig. 10 TG curves of Celgard, A1, A2, A3, A4, A5 modified separators

图 11 是纯 PVA 隔膜与 A4 改性隔膜在点燃过程中的照片。可以清楚地观察到, 纯 PVA 隔膜在遇到明火后迅速燃烧, 出现明显收缩, 产生黑烟。而 A4 改性隔膜在点燃后没有燃烧和明显收缩, 与火焰接触位置有些许收缩并且火焰会自动熄灭, 证明改性隔膜具有优异的阻燃性能<sup>[17-18]</sup>。

## 2.5 电化学性能

图 12 为改性隔膜的线性扫描伏安曲线, 在 3.5~5.5 V 电压范围内, 改性隔膜的响应电流较小, 具有电化学稳定性, 锂电池的工作电压范围为 2.5~4.2 V, 可满足锂电池的工作需要。



图 11 纯 PVA 隔膜与 A4 改性隔膜燃烧性能

Fig. 11 Combustion performance of pure PVA separator and A4 modified separator

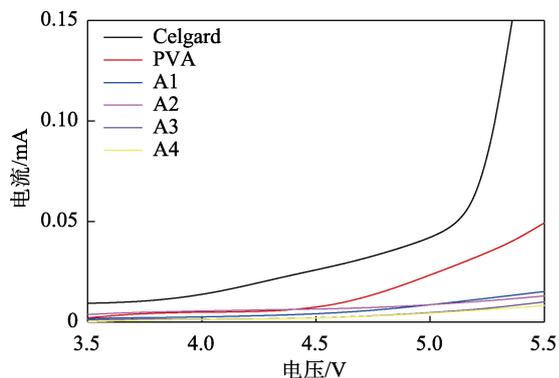


图 12 Celgard、PVA 与 PVA/APP 系列改性隔膜的线性扫描伏安曲线

Fig. 12 Linear sweep voltammograms of Celgard, PVA and PVA/APP series modified separator

图 13 为该系列隔膜的交流阻抗曲线。根据图 13 (与横坐标交点) 测得其本体阻抗, 随着 APP 添加量的增加, 本体阻抗逐渐减小, A5 改性隔膜的本体电阻仅有 2.1 Ω, 由阻抗计算离子电导率。各隔膜的本体电阻、离子电导率以及相关数据如表 1 所示。

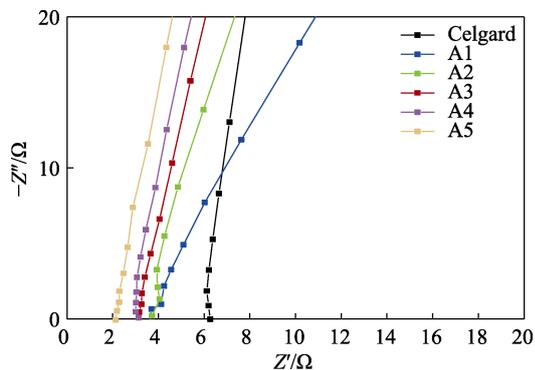


图 13 Celgard 与 PVA/APP 系列改性隔膜的交流阻抗谱图  
Fig. 13 AC impedance spectra of Celgard and PVA/APP series modified separators

由表 1 可以看出, Celgard 的离子电导率为 0.4 mS/cm。随着 APP 添加量的增加, 离子电导率逐渐增大。当 APP 添加量为 10% 时, A5 改性隔膜的离子电导率达到 1.4 mS/cm, 主要原因是在制备过

程中过量添加 APP 到 PVA 溶液中导致其分散不均匀, 产生团聚, A5 改性隔膜厚度增大, 测得本体电阻减小, 使 A5 改性隔膜的离子电导率增大。对比孔结构、吸液率、拉伸强度等结果, A4 改性隔膜的各项结果最好, 其离子电导率也符合要求。综上所述可知, 阻燃剂 APP 的添加能在阻燃、优化孔隙结构的基础上提高离子在隔膜中的传输效率。

表 1 Celgard 与 PVA/APP 改性隔膜的厚度、本体电阻和离子电导率

Table 1 Thickness, body resistance and ionic conductivity of Celgard and PVA/APP modified separators

样品名称	厚度/ $\mu\text{m}$	本体电阻/ $\Omega$	离子电导率/(mS/cm)
Celgard	25 $\pm$ 5	6.3	0.4
A1	27 $\pm$ 5	3.7	0.7
A2	27 $\pm$ 5	3.6	0.7
A3	29 $\pm$ 5	3.2	0.8
A4	30 $\pm$ 5	3.1	0.9
A5	34 $\pm$ 5	2.1	1.4

图 14 是 Celgard 和 PVA/APP 改性隔膜所组装扣式电池在室温 0.1 C 倍率下充放电循环 50 次的循环性能结果。

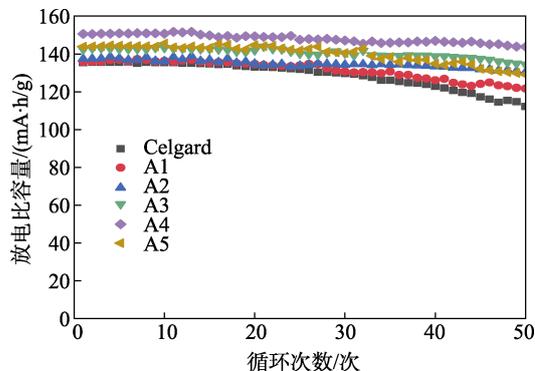


图 14 Celgard、A1、A2、A3、A4、A5 改性隔膜组装扣式电池循环放电比容量

Fig. 14 Specific capacity of cyclic discharge of Celgard, A1, A2, A3, A4, A5 modified separators assembly button batteries

可以看出, A4 改性隔膜的首次放电比容量最高, 达到 150.6 mA·h/g, Celgard 首次放电比容量最低, 仅为 135.4 mA·h/g。随着循环次数的增加, 各隔膜的放电比容量都呈下降趋势, 经过 50 次循环后, Celgard 放电比容量为 112.1 mA·h/g, A4 改性隔膜的放电比容量为 143.2 mA·h/g, Celgard、A1、A2、A3、A4、A5 隔膜的容量保持率分别为 82.8%、89.0%、94.4%、93.9%、95.1%、89.2%。

图 15 是 Celgard 和 PVA/APP 改性隔膜所组装扣式电池在不同倍率下的放电比容量。可以看出,

不同隔膜所组装电池的放电比容量均随着放电倍率的升高而降低。与 Celgard 相比, 改性隔膜的放电比容量更高, 其中 A4 改性隔膜在各个放电倍率下均保持最高的放电比容量, 相较于其他隔膜在不同倍率下的下降趋势, A4 改性隔膜的下降幅度最小。A4 改性隔膜的循环倍率性能测试结果与离子电导率以及隔膜的物理性能保持一致。

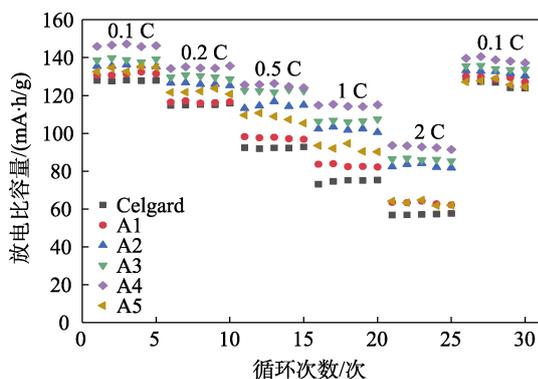


图 15 Celgard、A1、A2、A3、A4、A5 改性隔膜组装扣式电池倍率放电比容量

Fig. 15 Rate discharge specific capacity of Celgard, A1, A2, A3, A4, A5 modified separators assembled button batteries

图 16 为不同改性隔膜组装电池的库仑效率。

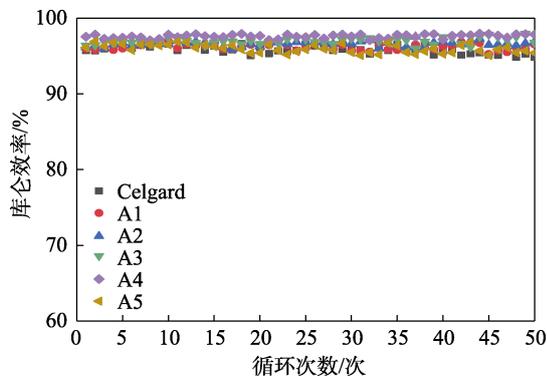


图 16 Celgard、A1、A2、A3、A4、A5 改性隔膜组装扣式电池库仑效率

Fig. 16 Coulombic efficiency of Celgard, A1, A2, A3, A4, A5 modified separators assembled button batteries

可以观察到, 改性隔膜组装电池的库仑效率均良好, A4 改性隔膜所组装电池的库仑效率均 $>97\%$ , 具有更优异的电池性能。

### 3 结论

通过在 PVA 基体中添加阻燃剂 APP, 采用相转化法制备了微孔阻燃锂电隔膜 PVA/APP, 提升了隔膜的热稳定性, 进一步测试了隔膜的拉伸强度、湿润性以及电化学性能。结论如下:

(1) APP 的加入可增大改性隔膜的机械强度, 改善其微观结构, 提高孔隙率、吸液率、热稳定性并使隔膜具有阻燃性。当在质量分数为 10% 的 PVA 水溶液中添加 8% (以 PVA 质量计) 的 APP 时, 改性隔膜 A4 的孔隙率达到 62.7%, 吸液率为 215.0%, 与电解液接触角为  $7.9^\circ$ , 200 °C 高温下几乎不收缩; 热重测试结果表明, 隔膜在 500 °C 高温下残炭率为 15.4%, 遇明火自动熄灭, 证明该隔膜具有阻燃性能。

(2) 电化学性能测试表明, 改性隔膜 A4 在 3.5~5.5 V 电压范围内响应电流较小; 在 0.1 C 倍率下循环 50 次后容量保持率可达 95.1%, 库仑效率 $>97\%$ , 隔膜具备阻燃性能的同时具有良好的电化学性能。

### 参考文献:

- [1] WANG Z H (王振华), PENG D C (彭代冲), SUN K N (孙克宁). Research progress in separator materials for lithium-ion batteries[J]. CIESC Journal (化工学报), 2018, 69(1): 282-294.
- [2] WANG X, HUANG R Q, NIU S Z, *et al.* Research progress on graphene-based materials for high-performance lithium-metal batteries[J]. New Carbon Materials, 2021, 36(4): 711-725.
- [3] WANG Y (王远). Study on modification and performance of polyethylene membrane for lithium ion batteries[D]. Nanchang: Nanchang University (南昌大学), 2020.
- [4] GUO H X (郭红霞), LIU Y (刘园). Development of Japan's new secondary battery industry and its comparison with China[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2015, 35(2): 9-12, 14.
- [5] SU M, HUANG G, WANG S, *et al.* High safety separators for rechargeable lithium batteries[J]. Science China Chemistry, 2021, 64(7): 1131-1156.
- [6] XIAO W (肖伟), WANG H (王红), ZHANG K Y (张开悦), *et al.* Preparation and performance study of PVA based composite lithium battery separator[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2020, 48(10): 115-120.
- [7] LIU L, WANG Z, XIE Y, *et al.* Zirconia/polyethylene terephthalate ceramic fiber paper separator for high-safety lithium-ion battery[J]. Ionics, 2020, 26(33): 6057-6067.
- [8] ZHAO G J (赵高杰), SUN Z H (孙中华), WANG A A (王爱艾). Research on cellulose based lithium battery septum coated with nano SiO<sub>2</sub>/PVA[J]. Paper Science and Technology (造纸科学与技术), 2017, 36(5): 10-14.
- [9] XIAO W, ZHAO L, GONG Y, *et al.* Preparation and performance of poly(vinyl alcohol) porous separator for lithium-ion batteries[J]. J Membr Sci, 2015, 487(1): 221-228.
- [10] PENG L, KONG X, LI H, *et al.* A rational design for a high-safety lithium-ion battery assembled with a heatproof-fireproof bifunctional separator[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(10): 1-12.
- [11] ZHANG W. Preparation and performance study of P(VDF-HFP) based lithium-ion battery separator[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology (西安理工大学), 2021.
- [12] GOODSHIP V, JACOBS D K. Polyvinyl alcohol: Materials, processing and applications[M]. Shawbury: Smithers Rapra Technology, 2009.
- [13] LENG Q (冷倩). Preparation of modified zirconium phosphate nanocomposites and study on their flame retardancy with polyvinyl alcohol composite films[D]. Lanzhou: Lanzhou University (兰州大学), 2020.