

# EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 电纺锂离子电池隔膜电化学性能

Electrochemical Properties of EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET Lithium Ion Battery Separator *via* Electrospinning

巩桂芬, 王 磊, 兰 健

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

GONG Gui-fen, WANG Lei, LAN Jian

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

**摘要:** 采用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)与乙烯-乙烯醇共聚物的磺化物(EVOH-SO<sub>3</sub>Li)进行交替静电纺丝, 制备 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 复合锂离子电池隔膜, 通过扫描电子显微镜对隔膜的微观形貌进行观察, 并利用 IM6 型电化学工作站对隔膜的电化学性能进行分析测试。结果表明: EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 纤维膜的平均直径为 387nm, 两种纤维均呈现均匀的网状结构。相比纯 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 纤维, 改性后 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 复合纤维之间粘连现象明显降低, 且纤维表面更加光滑, 纤维间孔隙增大; 组装的锂离子电池的电化学稳定窗口为 5.3V, 界面阻抗降至 212.31 $\Omega$ , 离子电导率则提高至 2.347 $\times 10^{-3}$ S/cm, 与 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 隔膜相比各项性能均有所提高。

**关键词:** 锂离子电池隔膜; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; EVOH-SO<sub>3</sub>Li; 静电纺丝; 电化学性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000232

**中图分类号:** TQ340.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)03-0007-06

**Abstract:** EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET Li-ion battery composite membranes were prepared by means of alternated electrostatic spinning, then the morphology of the membranes was observed by scanning electron microscope, and the electrochemical properties of the membranes were tested by using an electrochemistry work station. The results show that the average diameter of EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET fibre is 387nm, both two kinds of fibres exhibit uniform net-like structure. Compared with pure EVOH-SO<sub>3</sub>Li fibre, adhesion phenomenon of modified EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET fibre is not obvious anymore, and the surface of EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET fibre becomes more smooth with enlarged pores between adjacent fibres; the electrochemical window of EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET separator is 5.3V, bulk resistance of EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET is decreased to 212.31 $\Omega$ , and the ion conductivity of EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET separator is 2.347 $\times 10^{-3}$ S/cm, the properties of EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET membranes are improved compared with EVOH-SO<sub>3</sub>Li.

**Key words:** lithium-ion battery separator; PET; EVOH-SO<sub>3</sub>Li; electrostatic spinning; electrochemical property

随着化石能源紧缺与环境污染等问题的日益严重, 以及电子产业的迅猛发展, 低碳环保的新型能源材料越来越备受关注。商品化的锂离子电池作为一种新型环保二次电池, 自 20 世纪 90 年代初由日本索尼公司实现产业化以来, 由于与传统的镉镍、氢镍等二次电池相比, 具有工作电压高、能量密度高、循环使用寿命长、自放电率小、无记忆效应等特性, 因此获得迅猛发展, 被广泛应用于手机、笔记本电脑等便携式电子设备中<sup>[1-7]</sup>。隔膜作为锂离子电池重要的组成部分之一, 其

性能的好坏直接影响电池性能的优劣, 因此电池隔膜的研究对锂离子电池的发展有着重要的意义<sup>[8-10]</sup>。

设计高性能的隔膜材料需考虑高温条件下的形态稳定性, 电解液吸附能力和三维立体孔隙结构。静电纺丝技术作为目前一种制备超细纤维隔膜的成熟方法, 可以通过改变高分子前驱体、添加各种填充颗粒以及改变工艺参数达到控制纳米纤维形态和孔隙率大小的目的, 获得了各国学者的广泛关注<sup>[11-12]</sup>。通过该方法制得的纳米纤维, 直径一般在 10~1000nm 之间, 具有比表面积

大、孔隙率高、孔径分布均匀等优点,能克服商业聚烯烃隔膜孔隙率低、吸液性能差、离子电导率低等的缺点,从而改善锂离子电池的充放电及循环性能<sup>[13-16]</sup>。

EVOH 磺酸锂(EVOH-SO<sub>3</sub>Li)是以乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)为基体的一种半结晶聚合物,具有易加工、亲水性强、润湿性好,阻隔性能好等优点。同时,该聚合物的磺酸根离子与锂离子相连,作为锂离子电池隔膜使用时,有助于锂离子的自由运动,能够有效提高隔膜的锂离子电导率,是一种理想的电池隔膜材料<sup>[17]</sup>;而聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为一种强极性高分子聚合物,由于其分子链中含有酯基,与电解液有良好的相容性,也被作为隔膜而广泛研究,如 Hao 等<sup>[16]</sup>使用静电纺丝制备 PET 无纺布,其 PET 纤维直径为 300~420nm,最大抗拉强度为 12MPa,融化点温度为 255℃,其电化学稳定窗口为 5.0V,显示了优异的锂电池隔膜性能。Wu 等<sup>[18]</sup>使用聚偏氟乙烯(PVDF)/PET 经电纺后得到了复合隔膜材料,其横向与纵向的拉伸强度分别达到 13.70MPa 和 34.85MPa,隔膜的孔隙率可达到 51.4%,并在 150℃ 温度环境下保持 30min,变形量仅为 1.1%,显示其优异的热稳定性和力学性能,并且离子电导率和循环充放电性能均优于传统聚丙烯(PP)隔膜。因此,采用静电纺丝制备的 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 锂离子电池隔膜在锂离子电池隔膜领域具有较高的实用价值和较好的应用前景。

本工作通过将 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 和 PET 纺丝液交替进行高压静电纺丝,制备出 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 无纺布隔膜,并对该隔膜的电化学性能进行了研究。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 主要原料和设备

主要原料:乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH),工业级,日本合成化学公司;叔丁醇锂,化学纯,上海欧金实业有限公司;1,3-丙烷磺酸内酯,化学纯,湖北和昌化工有限公司;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),工业级,辽阳石化公司;丙酮,分析纯,台山市众城化工有限公司;N,N-二甲基乙酰胺,分析纯,天津富宇精细化工有限公司;二氯甲烷,分析纯,天津富宇精细化工有限公司;三氟乙酸,分析纯,阿拉丁;戊二醛,分析纯,天津富宇精细化工有限公司。

主要设备:高压静电纺丝机,实验室自制;红外光谱仪,AVATAR 370;扫描电子显微镜,SIRION200;电子天平,ALC-210.4;小型液压纽扣电池封装器,MSK-110;真空手套操作箱,STX-1;电化学工作站,IM6 型。

### 1.2 复合隔膜的制备

取 10g 干燥的 EVOH 和 6.72g 叔丁醇锂分别溶于 80mL N,N-二甲基乙酰胺溶剂中,70℃ 下搅拌至完全溶解,将 9.72g 的 1,3-丙烷磺酸内酯少量多次的加到叔丁醇锂溶液中,充分溶解后,倒入完全溶解的 EVOH 溶液中,混合均匀,70℃ 下搅拌 3~5h。将反应后得到的黄色透明溶液缓慢倒入丙酮中,反复洗涤,将淡黄色黏性胶体在 50℃ 下干燥 24h,所得固体即为 EVOH-SO<sub>3</sub>Li。

取 4g 的 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 置于 6g 的 N,N-二甲基乙酰胺溶剂中,50℃ 下搅拌至 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 完全溶解后静置消泡,配制成质量分数为 40% 的 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 纺丝溶液。另取 2.60g 的 PET 置于 1mL 二氯甲烷和 9mL 三氟乙酸的混合溶剂中,在常温下搅拌至 PET 完全溶解后静置消泡,配制成质量分数为 15% 的 PET 纺丝溶液。

将两种纺丝液分别抽入到 20mL 注射器中,设定两种纺丝液的推进速率均为 0.2mL/h,通过控制两种纺丝液的更换时间将 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 和 PET 两种纺丝液交替进行高压静电纺丝,并以旋转的滚筒为接收装置,通过控制转速和纺丝时间,最后用戊二醛对电纺隔膜进行交联反应,得到厚度约为 30μm 的 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 复合隔膜。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 化学组成

采用 AVATAR370 型傅里叶转变红外光谱分析仪在室温下对 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 隔膜及 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 复合隔膜进行测试,并用 Origin2015 绘制红外吸收光谱,对隔膜的化学组成进行分析。

#### 1.3.2 形态结构

将电纺隔膜进行表面喷金处理,采用 SIRION 200 型扫描电子显微镜在 20kV 电压下放大 5000 倍下对 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 隔膜及 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 复合隔膜的微观形貌进行观察,并采用 Image J 图像处理软件对电纺隔膜的孔径大小及其分布进行分析,分析 PET 纤维的加入对复合隔膜微观形貌的影响。

将隔膜裁剪成 20mm×20mm 的试样,使用螺旋测微器测量厚度并称重,然后放入正丁醇中,在室温下浸泡 2h 后取出,用滤纸快速拭去表面多余的正丁醇,再次称重,根据公式(1)计算其孔隙率:

$$\phi = \frac{M_2 - M_1}{\rho_b \times V} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\phi$  为隔膜的孔隙率(%); $M_1$  为浸泡前隔膜的质量(g); $M_2$  为浸泡后隔膜的质量(g); $V$  为浸泡前隔膜的体积(cm<sup>3</sup>); $\rho_b$  为正丁醇的密度(g/cm<sup>3</sup>)。

将隔膜裁剪成 20mm×20mm 的试样,称重并将试样放入电解液中,在氩气填充的手套箱中室温下浸渍 2h 后取出,用滤纸快速拭去表面多余的电解液,再次称量并求其差值百分率,根据公式(2)计算其的吸液率:

$$\eta = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中  $\eta$  为隔膜的吸液率(%)。

### 1.3.3 电化学稳定窗口

电化学稳定窗口是衡量电解质稳定性的一个重要指标<sup>[16]</sup>。采用线性扫描伏安法(LSV)利用电化学工作站对隔膜的电化学稳定窗口进行测定,用模具将隔膜制成直径为 16mm 的圆形样品,以不锈钢片(SS)为正极,锂片(Li)为负极和参比电极,LiPF<sub>6</sub>( $m_{EC} : m_{EMC} : m_{DMC} = 1 : 1 : 1$ )为电解液(其中 EC 为乙烯碳酸酯,EMC 为碳酸甲乙酯,DMC 为碳酸二甲酯),组成“SS/隔膜/Li”测试体系的 CR2032 纽扣电池,并对阳极进行线性伏安扫描,扫描电位范围为 3~6.5V,扫描速率为 0.002V/s。

### 1.3.4 界面阻抗

界面阻抗是衡量锂离子电池中金属锂电极与隔膜之间界面稳定性的一个重要指标,也是锂离子电池内阻的重要组成部分<sup>[17]</sup>。采用交流阻抗法对电极与隔膜之间的界面阻抗进行测定。将隔膜置于两个锂片之间,以 LiPF<sub>6</sub>( $m_{EC} : m_{EMC} : m_{DMC} = 1 : 1 : 1$ )为电解液,组装成“Li/隔膜/Li”测试体系的非阻塞型 CR2032 纽扣电池,扫描频率范围为 0.1~10<sup>4</sup> Hz,正弦振幅为 5mV。

### 1.3.5 离子电导率

离子电导率是聚合物基隔膜的主要性能之一,它决定着隔膜能否满足锂离子电池的实际应用要求<sup>[18]</sup>。采用交流阻抗法(EIS)对隔膜的离子电导率进行测定,将隔膜置于两个不锈钢片之间,以 LiPF<sub>6</sub>( $m_{EC} : m_{EMC} : m_{DMC} = 1 : 1 : 1$ )为电解液,组成“SS/隔膜/SS”测试体系的阻塞型 CR2032 纽扣电池,扫描频率范围为 0.1~10<sup>4</sup> Hz,正弦振幅为 5mV,测得的交流阻抗曲线的末端或延长线与实轴的交点即为隔膜的本体电阻  $R_b$ ,离子电导率的计算公式为:

$$\sigma = \frac{d}{R_b S} \quad (3)$$

式中: $\sigma$  为隔膜的离子电导率(S/cm); $d$  为隔膜的厚度(cm); $R_b$  为隔膜的电阻( $\Omega$ ); $S$  为隔膜的面积(cm<sup>2</sup>)。

## 2 结果与分析

### 2.1 化学组成

图 1 为电纺隔膜的红外谱图。由图 1 可以观察到,

图中 a,b 两条曲线在 1076,1418,2854,2929,3317 cm<sup>-1</sup> 处出现明显吸收峰,分别为羟基(—OH)的伸缩振动峰、亚甲基(—CH<sub>2</sub>—)的对称和反对称伸缩振动峰以及弯曲振动峰、仲羟基中 C—O 的伸缩振动峰;此外在 1180cm<sup>-1</sup> 和 1224cm<sup>-1</sup> 处出现了磺酸基中 S=O 的伸缩振动峰和醚键(C—O—C)的伸缩振动峰,说明 EVOH 发生了磺化反应,乙烯-乙醇共聚物的磺化产物 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 被合成出来。同时在曲线 b 中,1443~1610cm<sup>-1</sup> 之间出现苯环振动引起的较弱而尖锐的谱带,1721cm<sup>-1</sup> 处出现羰基(C=O)的伸缩振动峰,而这两种峰在曲线 a 中并没有出现,由此可证明复合隔膜中 PET 纤维的存在。

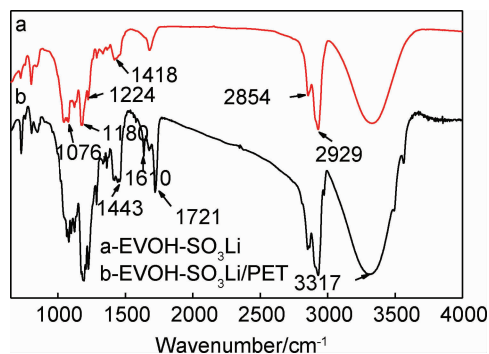


图 1 电纺隔膜的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of electrospun membranes

### 2.2 形态结构

隔膜作为锂离子电池的重要组成部分,其作用在于允许正负极间的离子通过,而阻止电子通过,因此隔膜必须为多孔的绝缘材料,同时为避免电池内部的电流密度不均,隔膜还应具有较为均一的孔径分布。图 2 与图 3 分别为电纺隔膜的 SEM 图和孔径分布图。

由图 2 可观察到,两种电纺隔膜均无明显粗大珠状物或纺锤体存在,纤维在三维空间中无规则的搭接在一起,呈现明显的纤维网状结构。电纺隔膜的基本物理性能如表 1 所示,纯 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 纤维平均直径为 204nm。添入原料 PET 后,EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 纤维平均直径增加至 387nm。另外,随着 PET 纳米纤维的加入,使得 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 纤维之间的粘连现象减小,表面光滑程度增加,复合纤维膜网状结构间的微孔直径逐渐变大,平均孔径从 1.455 $\mu$ m 增加到 2.306 $\mu$ m,且微孔孔径分布也较为均匀,使得纤维膜的孔隙率从 68% 上升至 81%,吸液率从 244% 上升至 342%。据此,认为改性后的 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 复合纤维膜作为锂离子电池隔膜,能使得电解质能很快地

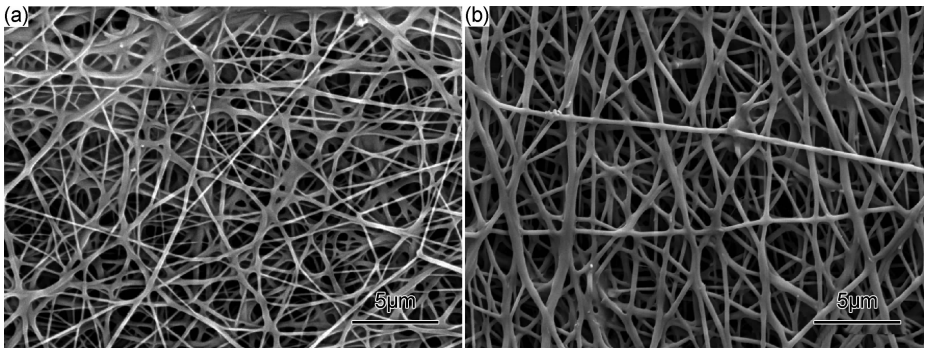


图 2 电纺隔膜的 SEM 图 (a)EVOH-SO<sub>3</sub>Li;(b)EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET  
Fig. 2 SEM images of electrospun membranes (a)EVOH-SO<sub>3</sub>Li;(b)EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET

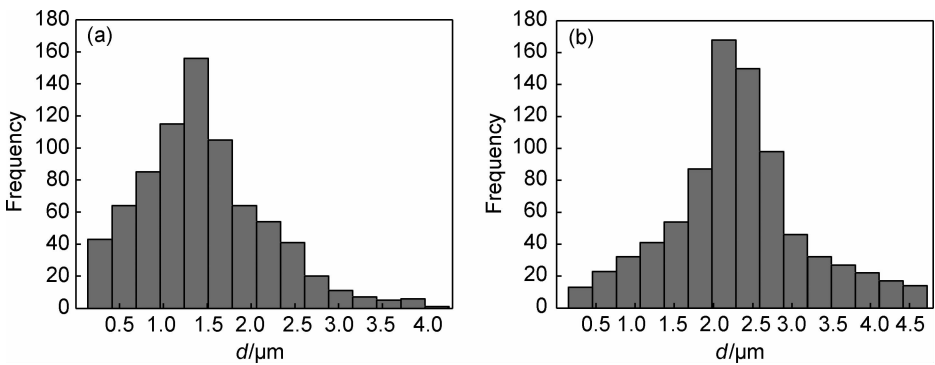


图 3 电纺隔膜的孔径分布图 (a)EVOH-SO<sub>3</sub>Li;(b)EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET  
Fig. 3 Pore size distribution of electrospun membranes (a)EVOH-SO<sub>3</sub>Li;(b)EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET

表 1 电纺隔膜的基本物理性能

Table 1 Basic physical properties of electrospun membranes

Sample	Thickness/ μm	Fibre diameter/nm	Porosity/ %	Electrolyte uptake/%
EVOH-SO <sub>3</sub> Li	29	204	68	244
EVOH-SO <sub>3</sub> Li/PET	30	387	81	342

渗透到隔膜中形成具有互穿聚合物网络结构的凝胶型聚合物电解质,有助于提高隔膜对电解质的吸收能力。

2.3 电化学稳定窗口

评价聚合物基锂离子电池隔膜稳定性的一个重要指标是隔膜的电化学稳定窗口宽窄。具体说来,对于聚合物电解质来说,加在其上的正电位和负电位是有一定限度的,超出这个限度,电解质便会发生某些副反应而分解。而在这个正电位和负电位的限度区间内,电解质能够稳定存在,这个区间就称为电化学稳定窗口。图 4 为两种电纺隔膜(EVOH-SO<sub>3</sub>Li 隔膜及 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 隔膜)的电化学稳定窗口曲线图。

由图 4 可知,两种隔膜在 5V 以内电流值很小并基本保持稳定,均未出现明显增大的情况,说明高分子电解质在该范围内没有因发生电化学反应而分解,并且 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 复合隔膜电化学稳定窗口高达

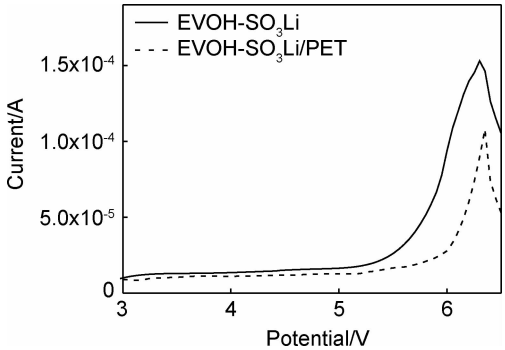


图 4 电纺隔膜的电化学稳定窗口  
Fig. 4 Electrochemical stability window of electrospun membranes

5.3V,明显高于 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 隔膜的电化学稳定窗口 5.0V,同时满足锂离子电池隔膜稳定窗口不能小于 4.5V 的实际使用要求。这是由于 PET 具有较好的电绝缘性能,同时 PET 中的酯基与电解液有较好的相容性使得隔膜在电解液中的稳定性增强,导致复合隔膜的吸液率较 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 隔膜有一定程度提高。

2.4 界面阻抗

锂离子电池在首次充放电时,由于金属锂较为活泼,会在电极与隔膜接触的表面形成界面层(SEI 膜)。

SEI 膜的形成不仅会消耗电池中的一部分锂离子,也会增加电极与隔膜之间的界面阻抗,导致电池的内阻增加,降低锂离子在电池中的迁移能力。图 5 为电纺隔膜的界面阻抗谱图。

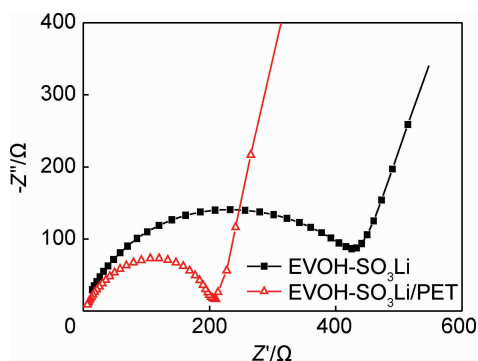


图 5 电纺隔膜的界面阻抗谱图

Fig. 5 Electrochemical impedance spectra of electrospun membranes

由图 5 可知,两种隔膜的界面阻抗谱图在高频区均近似为一个圆弧,在低频区则近似为一条直线。通过拟合圆弧在高频和低频区与实轴交点之间的距离即得隔膜的界面阻抗。通过比较可以发现,EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 复合隔膜的界面阻抗为 212.31Ω,仅为 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 隔膜的 1/2,这是由于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为极性高分子聚合物,而且分子链中的酯基与电解液有很强的亲水性,使得复合隔膜能够吸收和储存较多的电解液,促进了电解质中锂离子快速进入到聚合物电解质中,从而提高了锂离子的迁移速率。同时 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 分子链上的羟基和 PET 分子链上的羟基之间存在氢键的相互作用,也使两种分子链结合更加紧密,使复合隔膜孔隙率增大,有利于载流子通过,因此 PET 的加入降低了锂电极与隔膜间的界面阻抗,提高了锂电极与隔膜间的界面稳定性。

## 2.5 离子电导率

离子电导率是聚合物基锂离子电池隔膜的主要性能之一,反映了电解质中各种离子迁移能力的总和,表征了电池隔膜的离子导电能力,决定着隔膜能否满足锂离子电池的实际应用要求。图 6 为电纺隔膜在室温下的交流阻抗谱图。

由图 6 可知,交流阻抗图谱的高频区没有出现半圆,这表明该电池体系的载流子为离子,其离子电导率即为总电导率,因此通过拟合曲线与实轴的交点即得隔膜的本体电阻,并根据公式(3)计算可知,EVOH-SO<sub>3</sub>Li 和 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 复合隔膜在室温下的离子电导率分别为  $1.68 \times 10^{-3}$  S/cm 和  $2.347 \times 10^{-3}$  S/cm,较商业隔膜的离子电导率( $0.99 \times 10^{-4}$  S/cm)均高出一个数量级。这主要是由于静电纺丝纤维膜具有高孔隙

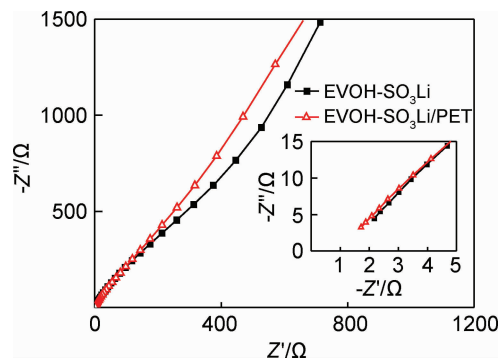


图 6 电纺隔膜的交流阻抗谱图

Fig. 6 Nyquist plots of electrospun membranes

率,其内部交联的网状孔隙结构有助于离子发生迁移,因此与相转换法制备的隔膜相比,这种方法制备的复合隔膜具有较高的离子电导率。同时磺酸锂基团中锂离子与强酸的酸根离子相连,有助于锂离子的解离和迁移,提高了聚合物电解质中锂离子的浓度,进而提高了离子电导率。并且由于 PET 为强极性高分子聚合物,分子链中的酯基对电解液有较好的亲水性,导致复合隔膜的吸液率较 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 隔膜有一定程度提高,而且复合隔膜还具有较高的孔隙率,也促进了聚合物电解质对电解液的吸收,使得锂离子穿过隔膜的通道更为顺畅,锂离子的迁移变得更加容易,因此复合隔膜的离子电导率相比于 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 隔膜有了明显增加。

## 3 结论

(1)复合隔膜中纤维平均直径在 200~400nm 之间,呈现均匀的网状结构。PET 纤维的加入使得网状纤维的直径增大,纤维之间的粘连现象减小,微孔直径变大,孔径分布也更为均匀,如此能加快电解液进入隔膜的渗透速率,优化隔膜吸收电解液的性能。

(2)PET 纤维的加入拓宽了原先纯 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 隔膜的电化学稳定窗口范围(3~5V),最大稳定电压为 5.3V,与 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 相比有所提高。

(3)PET 纤维的加入使得 EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 隔膜的界面阻抗降低为 212.31Ω,仅为 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 隔膜界面阻抗的 1/2,说明 PET 的加入能有效地减小电池的内阻,提高隔膜的锂离子迁移能力。

(4)EVOH-SO<sub>3</sub>Li/PET 复合隔膜在室温下的离子电导率  $2.347 \times 10^{-3}$  S/cm,是 EVOH-SO<sub>3</sub>Li 隔膜的 2 倍,远高于商业 PP 隔膜的离子电导率。

## 参考文献

- [1] LI H, MA X T, SHI J L, et al. Preparation and properties of poly (ethylene oxide) gel filled polypropylene separators and their

- corresponding gel polymer electrolytes for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(6): 2641-2647.
- [2] JIANG W, LIU Z, KONG Q, et al. A high temperature operating nanofibrous polyimide separator in Li-ion battery[J]. *Solid State Ionics*, 2013, 232: 44-48.
- [3] 李晓菲. 纳米 SiO<sub>2</sub>/PVdF-HFP 与 PP 无纺布复合锂离子电池隔膜的准备及性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2014.
- LI X F. Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>/PVdF-HFP/PP non-woven composite membrane for lithium-ion battery[D]. Soochow: Soochow University, 2014.
- [4] 徐金威. TiO<sub>2</sub> 纳米管的嵌锂电化学性能及其掺杂改性研究[D]. 开封: 河南大学, 2007.
- XU J W. Study on the electrochemical properties of lithium insertion into pure and doped TiO<sub>2</sub> nanotubes[D]. Kaifeng: Henan University, 2007.
- [5] AEMAND M, TARASCON J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451: 652-657.
- [6] 陈牧, 颜悦, 刘伟明, 等. 全固态薄膜锂电池研究进展和产业化展望[J]. *航空材料学报*, 2014, 34(6): 1-20.
- CHEN M, YAN Y, LIU M W, et al. Research advances and industrialization prospects of all-solid-state thin-film lithium battery[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2014, 34(6): 1-20.
- [7] 马昊, 刘磊, 苏杰, 等. 锂离子电池 Sn 基负极材料研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 45(6): 138-146.
- MA H, LIU L, SU J, et al. Research progress on tin-based anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(6): 138-146.
- [8] 张传文, 严玉蓉, 区炜锋, 等. 静电纺丝法制备锂离子电池隔膜的研究进展[J]. *产业用纺织品*, 2009(1): 1-6.
- ZHANG C W, YAN Y R, QU W F, et al. Review on membrane in lithium-ion battery prepared by electrospinning[J]. *Technical Textiles*, 2009(1): 1-6.
- [9] 莫名月, 陈红雨. 锂离子电池隔膜的研究进展[J]. *电源技术*, 2011(11): 1438-1440.
- MO M Y, CHEN H Y. Research progress on separator materials for lithium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2011(11): 1438-1440.
- [10] HUANG X S. Separator technologies for lithium-ion batteries[J]. *Journal Solid State Electrochemistry*, 2011, 15(4): 649-662.
- [11] 孙美玲, 唐浩林, 潘牧. 动力锂离子电池隔膜的研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(9): 44-50.
- SUN M L, TANG H L, PAN M. A review on the separations of power li-ion batteries[J]. *Materials Review*, 2011, 25(9): 44-50.
- [12] 丁彬, 余建勇. 静电纺丝与纳米纤维[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2011.
- DING B, YU J Y. Electrospinning and nanofibers[M]. Beijing: China Textile and Apparel Press, 2011.
- [13] 漆东岳, 刘延波, 马营, 等. PAN-PVDF 复合增强静电纺锂离子电池隔膜[J]. *电源技术*, 2014, 138(12): 2231-2234.
- QI D Y, LIU Y B, MA Y, et al. Enhanced electrospun PAN-PVDF composite membrane for Li-ion battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2014, 138(12): 2231-2234.
- [14] FANG J, WANG X G, LIN T. Functional applications of electrospun nanofibers[J]. *Nanofibers-production, properties and functional applications*, 2011, 53(15): 2265-2286.
- [15] ZHANG J J, LIU Z H, KONG Q S, et al. Renewable and superior thermal-resistant cellulose-based composite nonwoven as lithium-ion battery separator[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 5(1): 128-134.
- [16] HAO J, LEI G, LI Z, et al. A novel polyethylene terephthalate nonwoven separator based on electrospinning technique for lithium ion battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 428: 11-16.
- [17] 李星纬. EVOH-SO<sub>3</sub>Li 锂离子电池隔膜的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2013.
- LI X W. Investigation on EVOH-SO<sub>3</sub>Li for lithium-ion battery separator[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2013.
- [18] WU D Z, HUANG S H, XU Z Q, et al. Polyethylene terephthalate/poly (vinylidene fluoride) composite separator for Li-ion battery[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, 48(28): 285-305.

收稿日期: 2016-03-02; 修订日期: 2017-08-08

通讯作者: 巩桂芬(1966—), 女, 教授, 硕士生导师, 主要从事纳米纤维素改性和锂离子电池隔膜的研究, 联系地址: 黑龙江省哈尔滨市香坊区林园路4号(150040), E-mail: ggf-hust@163.com

(本文责编: 杨 雪)