



## “吹塑萃取”工艺制备隔膜及其在锂离子电池中的应用

王俪霏 孙艳飞 赵汝安 伏彦文 代嘉豪 胡媛媛 杨凯

### Preparation of battery separator by “blow molding-extraction” process for lithium-ion batteries

WANG Lifei, SUN Yanfei, ZHAO Ruan, FU Yanwen, DAI Jiahao, HU Yuanyuan, YANG Kai

引用本文:

王俪霏, 孙艳飞, 赵汝安, 伏彦文, 代嘉豪, 胡媛媛, 杨凯. “吹塑-萃取”工艺制备隔膜及其在锂离子电池中的应用[J]. *北大: 工程科学学报*, 2025, 47(10): 2103–2111. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2024.12.05.006

WANG Lifei, SUN Yanfei, ZHAO Ruan, FU Yanwen, DAI Jiahao, HU Yuanyuan, YANG Kai. Preparation of battery separator by “blow molding - extraction” process for lithium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(10): 2103–2111. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2024.12.05.006

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2024.12.05.006>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 锂离子电池隔膜物理及电化学性能评价及对比

Evaluation and comparison of the physical and electrochemical properties of lithium-ion battery separators  
*工程科学学报*. 2024, 46(1): 73 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2023.01.16.004>

#### 干法电极在超级电容器和锂离子电池中的应用

Application of dry electrodes in supercapacitors and lithium-ion batteries  
*工程科学学报*. 2025, 47(4): 897 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2024.06.06.002>

#### 3D打印锂离子电池正极的制备及性能

Preparation and performance of 3D-printed positive electrode for lithium-ion battery  
*工程科学学报*. 2020, 42(3): 358 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.10.09.006>

#### 高功率锂离子电池研究进展

Progress of high-power lithium-ion batteries  
*工程科学学报*. 2022, 44(4): 612 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2021.08.16.004>

#### 碱性体系选择性回收废旧锂离子电池的研究进展

Research progress on the alkaline-system selective recycling technology in spent lithium-ion batteries  
*工程科学学报*. 2022, 44(7): 1213 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.11.18.003>

#### 无烟煤制备高性能锂离子电池负极材料的研究

High-performance anode materials based on anthracite for lithium-ion battery applications  
*工程科学学报*. 2020, 42(7): 884 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.07.11.005>

# “吹塑–萃取”工艺制备隔膜及其在锂离子电池中的应用

王俪霏<sup>1)</sup>, 孙艳飞<sup>1,2)</sup>, 赵汝安<sup>1)</sup>, 伏彦文<sup>1)</sup>, 代嘉豪<sup>1)</sup>, 胡媛媛<sup>1,3)✉</sup>, 杨 凯<sup>1,3)✉</sup>

1) 山东农业大学化学与材料科学学院, 泰安 271000 2) 康辉南通新材料科技有限公司, 南通 226361 3) 农业农村部农膜科学重点实验室, 泰安 271000

✉通信作者, 胡媛媛, E-mail: [yyhu@sdau.edu.cn](mailto:yyhu@sdau.edu.cn); 杨凯, E-mail: [yangkai@sdau.edu.cn](mailto:yangkai@sdau.edu.cn)

**摘 要** 电池隔膜作为储能器件的关键组成部分直接影响电池的安全性与使用寿命. 现有商业化隔膜生产以干法和湿法工艺为主, 干法工艺隔膜孔隙率较低, 孔径分布不均匀, 且仪器精度要求较高, 能耗高; 湿法工艺复杂且隔膜强度偏低, 现有工艺及其相关核心技术及生产设备尚未自主化. 本研究提出了一种创新的“吹塑–萃取”工艺用于开发高性能聚烯烃电池隔膜. 该工艺整合了熔融混合、挤出吹塑、气体充填、纵向拉伸和冷却等多个步骤. 首先, 通过调节不同组分比例以及选择适宜的造孔剂, 最终获得了 63% 的孔隙率和 115% 的吸液率. 此外, 萃取工序的引入有效地创造了均匀的微孔结构, 显著提升了电解质的离子传输效率, 隔膜的离子传导率达到  $0.23 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 电池表现出较高的放电比容量和良好的循环稳定性. 上述实验结果表明, “吹塑–萃取”工艺不仅提升了隔膜的整体性能, 而且为电池隔膜设计开发提供了一条新的技术路径, 加速新型隔膜的大规模商业化进程, 为未来电池技术的发展奠定了坚实基础, 推动了电化学储能领域的进一步研究与应用.

**关键词** 电池隔膜; 吹塑–萃取工艺; 聚烯烃; 微孔结构; 电池性能

**分类号** TM912.9

## Preparation of battery separator by “blow molding–extraction” process for lithium-ion batteries

WANG Lifen<sup>1)</sup>, SUN Yanfei<sup>1,2)</sup>, ZHAO Ruan<sup>1)</sup>, FU Yanwen<sup>1)</sup>, DAI Jiahao<sup>1)</sup>, HU Yuanyuan<sup>1,3)✉</sup>, YANG Kai<sup>1,3)✉</sup>

1) College of Chemistry and Material Science, Shandong Agriculture University, Tai'an 271000, China

2) Kanghai Nantong New Material Technology Co., Ltd., Nantong 226361, China

3) Key Laboratory of Agricultural Film Application of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tai'an 271000, China

✉Corresponding author, HU Yuanyuan, E-mail: [yyhu@sdau.edu.cn](mailto:yyhu@sdau.edu.cn); YANG Kai, E-mail: [yangkai@sdau.edu.cn](mailto:yangkai@sdau.edu.cn)

**ABSTRACT** Battery separators, as the key components of energy-storage devices, are crucial for determining the safety and lifespan of batteries. Commercial separators are primarily produced via dry and wet processes. Generally, separators produced by dry processes have low porosity and a heterogeneous pore distribution, and they possess good mechanical strength owing to their tensile-oriented crystallization mechanism. Dry-processed separators are usually applied in portable electronic products with low operating voltages and small current output requirements. To their disadvantage, the dry process requires high-precision instrumentation, high-quality raw materials, and is energy-intensive, which raises the threshold of production technology. In comparison, separators produced by wet processes using thermally induced phase separation are complex to produce and have poor mechanical strength. Separators suitable for power transmission equipment require high porosity and electrolyte uptake. The development of a separator that combines the advantages of both the dry and wet processes, exhibits good mechanical properties, high porosity, uniform pore distribution, and is

收稿日期: 2024–12–05

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (22375116, 22001057, 21902044); 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2024QB112, ZR2024QB124); 山东省高等学校青创人才引育计划

suitable for high-performance batteries with long lifespans, remains a significant challenge. Moreover, the key technologies and equipment for fabricating high-quality separators are not yet sustainable. Therefore, a novel process for producing high-quality separators that are readily mass-produced is urgently required. Herein, a novel “blow molding–extraction” process is introduced for the development of high-performance separators. This process effectively integrates the key steps of the dry and wet processes, including melt mixing, extrusion blow molding, gas inflation, longitudinal stretching, and cooling. The integration of the dry and wet processes can be learned from mature theories and technologies in blow-molding film and separator production, which would shorten the research cycle. More importantly, the equipment required to prepare this separator is a traditional inflation film-manufacturing machine, which is inexpensive and can realize the large-scale preparation of films. In this study, we obtained more than ten square meters of film in a single experiment. In addition, the mechanical properties of the blow-molded film were enhanced *via* gas-blowing-induced double-oriented crystallization. For separators prepared *via* a wet process, the removal of pore-forming agents from the film and solvent recycling are very mature processes. First, separators with a porosity of 63% and an excellent electrolyte uptake rate of 115% were produced by adjusting the component ratios and selecting appropriate pore-forming agents. Furthermore, the introduction of the extraction process resulted in a uniform microporous structure that significantly enhanced the ionic transport efficiency of the electrolyte to yield ionic conductivity of  $0.23 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ . The assembled batteries demonstrated high capacity and excellent cycle stability. These findings suggest that the “blow molding–extraction” process not only improves the overall performance of the separator but also provides a novel technological pathway for manufacturing high-end lithium battery separators with significant academic value and application potential. This method establishes a solid foundation for future advancements in battery technology and fosters further research and applications in the domain of electrochemical energy storage.

**KEY WORDS** battery separator; blow molding–extraction process; polyolefin; microporous structure; battery performance

随着电动汽车、便携式电子设备以及可再生能源存储需求的不断增长,高性能电池的开发逐渐成为储能领域研究的重点<sup>[1-3]</sup>.在电池系统中,电池隔膜是关键的结构材料,其性能直接影响电池的能量密度、安全性和使用寿命.隔膜不仅能够有效隔离正负极,防止短路,还需具备良好的离子导电性和电解质的浸润性,以确保电化学反应的高效进行<sup>[4]</sup>.因此,研发新型高性能电池隔膜不仅是提升电池整体性能的重要途径,也是保障电池安全的关键环节<sup>[5-8]</sup>.

传统电池隔膜的制造工艺主要包括干法和湿法技术,这两种工艺在长期应用中显露出多种内在限制.干法工艺隔膜机械强度较高,但隔膜孔隙率较低,孔径分布不均匀,且仪器精度要求较高,能耗高,不适用于高能耗动力设备,通常在便携电子产品应用较多.相比之下,湿法工艺具有较高的孔隙率和电解质浸润性,但是隔膜强度偏低,且隔膜生产工艺复杂,制约隔膜性能的提升<sup>[9-13]</sup>.聚烯烃类隔膜材料的生产涉及多种材料的选择和处理,但现行工艺在性能改善方面面临明显瓶颈<sup>[14]</sup>.因此,开发一种既简单又高效的新型隔膜制造技术以提升隔膜性能并降低生产成本,已成为当前研究的重点<sup>[15-17]</sup>.

基于此,本研究提出了一种创新的“吹塑–萃取”工艺.该工艺综合了熔融共混、挤出吹塑、气体充填、纵向拉伸和冷却等多个环节,旨在通过优

化隔膜的微观结构来提高其离子导电性和机械强度.借助吹塑工艺制备薄膜的厚度灵活可调、双向拉伸取向、易于大批量制备等优势,通过合理调节多组分造孔剂的比例,并有效结合挤出吹塑工艺,成功制备出具有高孔隙率和优良液体吸收能力的聚烯烃电池隔膜.此外,引入的萃取工序确保了微孔结构的均匀性,显著提升了电解液浸润性与离子传输效率.采用该隔膜的电池的倍率测试展现出优异的比容量,并在循环测试中保持良好的库仑效率和容量保持率.这些结果充分验证了该创新工艺的潜在价值及应用前景.此外,观察到新型隔膜在高温和高湿环境下的良好稳定性,进一步证明了其在多种实际应用场景中的适应能力.本研究不仅为聚烯烃电池隔膜性能的提升提供了新的思路,也为锂离子电池领域的未来发展奠定了基础.同时,本研究在提供理论指导的过程中,借助吹塑工艺的简单高效、非溶剂成膜、极易放大制备且重现性好等工艺优势和萃取工艺的成熟技术降低研发周期和成本方面的技术优势,展示了新型制造工艺在环保前提下实现高性能的可能性,对日益增长的能量储存需求具有重要的现实意义.

## 1 实验材料及实验方法

### 1.1 实验材料

茂金属聚乙烯(1018MF,吹塑级,埃克森美孚化工,美国)、茂金属聚乙烯(3518CB,吹塑级,埃

克森美孚化工, 美国)、茂金属聚乙烯(SP-0540, 吹塑级, 埃克森美孚化工, 美国)、茂金属聚乙烯(XP6026, 吹塑级, 埃克森美孚化工, 美国)、聚偏氟乙烯(PVDF, Solef 6010, 索尔维, 美国)、石蜡(PW, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT, 8003f, 杭州新富科技有限公司)、磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ , 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司)、炭黑(Super P, 分析纯, 深圳天成和科技有限公司)、N-甲基吡咯烷酮(NMP, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、正丁醇(分析纯, 天津凯通化学试剂有限公司)、电解液( $\text{LiPF}_6$ , 分析纯, 苏州多多化学试剂有限公司)、锂金属片(Li, 电池级, 深圳天成和科技有限公司)。

## 1.2 正极材料的制备

将准确称取的 20 mg PVDF 放入试剂瓶中, 加入适量的 NMP 作为溶剂. 在室温下使用磁力搅拌器搅拌混合物, 直至 PVDF 粉末完全溶解. 然后, 加入 160 mg  $\text{LiFePO}_4$  固体粉末和 20 mg Super P 继续搅拌, 直至获得均匀稳定的粘稠浆料. 用四面刮刀将浆料均匀涂覆在铝箔上, 确保涂层厚度约为 100  $\mu\text{m}$ , 将其放入真空干燥箱中 12 h 去除浆料中

的 NMP. 最后, 使用手动切割机将样品切割成直径为 12 mm 的圆片待用.

## 1.3 PW-PE 隔膜的制备

隔膜的基体原料选用易于吹塑成膜的聚乙烯(PE), 选用与聚烯烃类基体材料的相容性较好的 PW 作为致孔剂. 设定 PW 的质量分数为 30%、40%、50% 和 60%, 将其与线性低密度聚乙烯颗粒均匀混合后, 投入双螺杆挤出机进行熔融共混, 利用程序升温加热和螺杆旋转挤压的作用下, 将熔体混合、剪切、挤压前移至模口处挤出, 对应样品分别记作 PE-0.3、PE-0.4、PE-0.5 和 PE-0.6. 根据 PE 和 PW 的熔融温度范围, 从进料口到挤出机机头的三个区域的温度分别设定为 150、160 和 170  $^{\circ}\text{C}$ . 将得到的样品转移到切粒机中进行切粒, 切粒机的转速设置为 30 Hz. 获得均匀颗粒后, 将其转移至吹膜机中进行吹塑, 主机速率、牵引速率、收卷速率和风机速率依次为 25、28、27 和 45 Hz, 手动调节吹胀比, 最佳吹胀比例为 3, 得到薄膜样品后, 将其放置在  $\text{CCl}_4$  溶液中足够的时间, 以利用萃取剂  $\text{CCl}_4$  去除 PW, 从而使薄膜形成微孔结构. 工艺流程如图 1 所示.

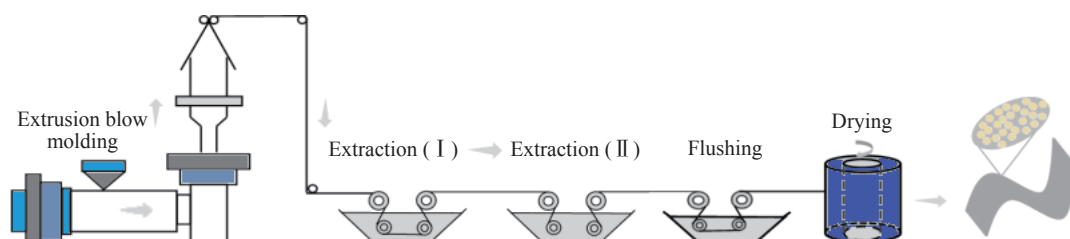


图 1 “吹塑-萃取”工艺制备隔膜示意图

Fig.1 Schematic of the “blow molding-extraction” process for the preparation of the separator

## 1.4 PW/PBAT-MPE 膜的制备

PBAT 作为添加剂, 能够使熔体流动指数分布保持在合理范围内, 从而便于吹塑成型工艺<sup>[18]</sup>. 同时 PBAT 树脂还可以作为第二致孔剂, 能够显著改善薄膜的微孔结构<sup>[19]</sup>. 本实验首先比较了牌号为(1018MF、3518CB、SP-0540 和 XP6026)的茂金属线性低密度聚乙烯(MPE)树脂的拉伸强度, 确定拉伸强度最佳且易于吹膜加工的树脂作为基体材料. 然后将致孔剂的质量分数设定为 65%、70% 和 80%, 使其与基体材料混合均匀后, 引入双螺杆挤出机进行熔融共混, 对应样品分别记作 MPE-0.65、MPE-0.7 和 MPE-0.8. 根据 PBAT、MPE 和 PW 的熔融温度范围, 将双螺杆微型挤出机的一区、二区、三区温控分别设置 170 ~ 185  $^{\circ}\text{C}$ , 根据致孔剂含量不同, 细化设定合适温度. 加料、挤出螺

杆转速、冷却风速分别设置约 38、35、50 Hz, 所得样品转移到造粒机中, 造粒机的转速设定为 30 Hz. 在获得均匀颗粒后, 将材料转移至吹塑机进行成膜, 挤出螺杆、牵引辊、收卷、冷却风机分别设置约为 30、25、25、25 Hz, 根据致孔剂含量不同, 其参数略有不同. 随后, 将薄膜样品浸泡在萃取剂 NMP 和萃取剂  $\text{CCl}_4$  溶液中足够长的时间. NMP 萃取剂可溶解 PBAT, 而  $\text{CCl}_4$  萃取剂可溶解 PW, 从而使薄膜形成微孔结构. 工艺流程如图 1 所示.

## 1.5 电池组装

在本实验中, 使用 CR2032 纽扣电池, 负极材料采用金属锂片, 无需后处理, 所用电解液为 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$ , 每个电池的电解液体积为 30  $\mu\text{L}$ . 为了尽量减少系统误差, 电池壳、垫片和弹簧触点在使用前用无水乙醇超声清洗 2 h, 然后在 60  $^{\circ}\text{C}$



的烘箱中干燥. 组装过程在手套箱环境中进行, 按照特定顺序操作. 组装后, 使用包装机在约 3 MPa 的压力下对电池进行密封, 将电池静置 10 h 后进行测试.

## 1.6 材料表征及分析

使用 DSC214 差示扫描量热仪对隔膜进行热重分析, 在氮气环境下, 设升温速率为  $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 升温区间为  $30\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 测试不同电池隔膜的耐热性能<sup>[20]</sup>; 使用 SU8100 扫描电子显微镜对隔膜表面和横截面微观结构进行表征; 使用 Scope A1 偏光显微镜对高分子量结晶聚合物 PBAT 以及茂金属聚乙烯的晶型结构进行表征; 使用 2502 万能试验机对隔膜进行相关机械性能测试<sup>[21]</sup>, 拉伸速度设定为  $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 使用 CHN-Spec 色度雾度计测试隔膜的透光率和雾度; 使用 JC2000D1 接触角测试仪表征隔膜的润湿性, 操作时使用  $2\text{ }\mu\text{L}$  的电解液<sup>[22]</sup>; 使用正丁醇浸泡法、电解质浸泡法测试隔膜吸液率和孔隙率.

隔膜吸液率 ( $T$ ) 计算公式:

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

其中,  $M_1$  为浸泡前质量,  $M_2$  为浸泡后质量.

隔膜孔隙率 ( $P$ ) 计算公式:

$$P = \frac{M - M_0}{\rho \times D \times A} \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $D$  为隔膜厚度,  $A$  为隔膜的面积,  $M_0$  为浸泡前质量,  $M$  为浸泡后质量,  $\rho$  为正丁醇的密度<sup>[23]</sup>. 使用 CHI660E 电化学工作站, 在电压范围为  $0\sim 2\text{ V}$ , 扫描速率为  $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫速下进行循环伏安曲线测试<sup>[24]</sup>; 借助电化学工作站, 在频率范围为  $0.1\sim 100\text{ Hz}$ , 扰动振幅为  $5\text{ mV}$  条件下进行电化学阻抗测试, 并计算离子传导率, 离子传导率 ( $I$ ) 按照以下方程式计算:

$$I = \frac{L}{R \times S} \quad (3)$$

其中,  $L$  为两个不锈钢板之间的距离,  $R$  为欧姆电阻,  $S$  为不锈钢板的面积.

使用 CHI660E 电化学工作站, 在电压范围为  $0\sim 4\text{ V}$ , 扫描速率为  $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫速下进行循环伏安曲线测试; 使用 CT-ZWJ-4S-T-1U 电化学充放电系统对组装好的电池进行恒流充放电测试.

## 2 结果与讨论

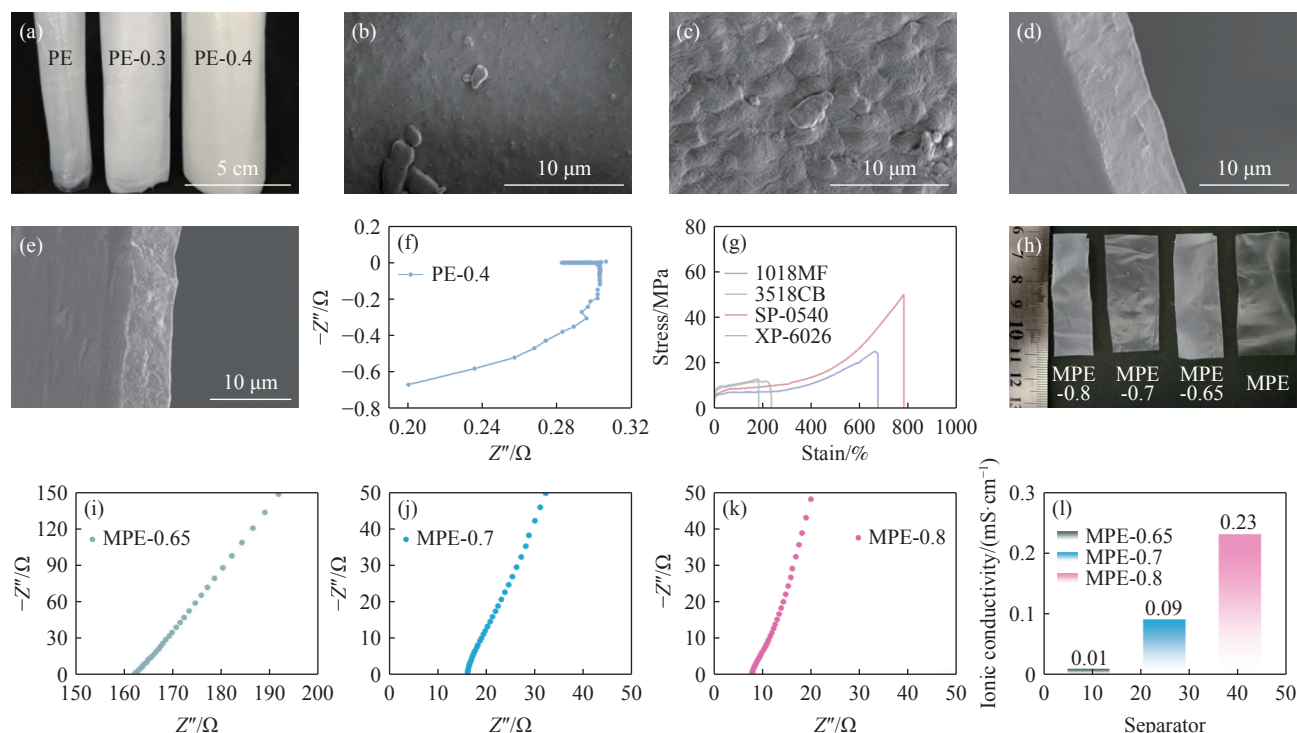
### 2.1 PW-PE 隔膜性能分析

如图 2 所示, 除了纯 PE 外, 只有 PE-0.3、PE-

0.4 可以挤出吹塑成膜, 其他组未能吹塑成膜的原因是熔融指数较大, 熔体强度太低, 无法牵引熔体至牵引辊. 图 2(a) 为吹塑得到的 PE 和 PW-PE 隔膜照片, 可以形成大面积完整隔膜. SEM 结果显示 PE-0.3 隔膜的表面形貌 (图 2(b)) 和断切面形貌 (图 2(c)) 光滑, 内部没有网孔结构; PE-0.4 隔膜形貌与 PE-0.3 相似, PW 增加使其表面平整程度降低, 但仍未出现微孔结构, 因此, 该条件制备的隔膜不能有效进行离子传输. 用 PE-0.4 隔膜组装不锈钢片//不锈钢片电池, 滴加  $30\text{ }\mu\text{L}$  电解液测定其隔膜的电化学阻抗, 结果如图 2(f) 所示, 曲线与实轴上方无法产生交点, 表面电解质溶液与锂离子穿过隔膜的阻抗之和  $R_s$  无法测定, 进一步证明该隔膜几乎没有微孔结构. 优化体系组成及制备工艺, 引入第三组分 PBAT 作为添加剂, 用来调节熔融指数. 同时, PBAT 也作为第二致孔剂增加隔膜的微孔结构. 由于不同基体材料的熔融指数各异, 将不同型号的纯茂金属线型低密度聚乙烯挤出并吹塑成薄膜对比其拉伸强度, 结果如图 2(g) 所示, 1018MF 和 SP-0540 均表现出良好的拉伸性能. 结合拉伸强度以及制备工艺操作的便利性, 本工作中选择了 1018MF 作为基体材料 MPE. 利用所制备的 PW/PBAT-MPE 隔膜 (MPE-0.65、MPE-0.7 和 MPE-0.8) 组装不锈钢片//不锈钢片电池, 测定其离子传导率, 结果如图 2(i) 所示, MPE-0.8 隔膜具有最大的离子传导率 (为  $0.23\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). 因此, 后续实验选择 MPE-0.8 作为研究对象以进一步分析讨论.

### 2.2 PBAT/PW-MPE 隔膜性能分析

图 3(a) ~ (c) 和 3(d) ~ (f) 分别展示了 MPE-0.8 隔膜的 SEM 表面形貌和断面形貌, 均显示出明显的微孔结构. 通过观察断面结构, 能够辨识出双连续相的微孔特征, 其中交织的聚乙烯纤维形成了一种连续相, 而孔洞则代表了另一种连续相, 且其孔洞分布均匀. 该结果证实了 PW、MPE 和 PBAT 在熔融共混过程中保持了良好的均匀性. 而这种连续的微孔结构, 既能够有效储存电解质溶液, 又能保障电解质离子的传输. MPE-0.8 隔膜表现出优良的柔韧性 (图 3(g)), 进行弯折不会对其造成机械损伤, 能够在一定程度上延缓枝晶的穿刺. 比较图 3(h) 和图 3(i), 可以观察到萃取后的隔膜颜色显著更白, 表明隔膜的微孔结构促使光线发生折射或散射, 从而引起宏观上颜色的变化. 为进一步确定 PW、PBAT 致孔剂是否完全去除, 对 MPE-0.8 隔膜进行了红外光谱 (FTIR) 分析, 如图 3(m) 所示, 在萃取之前的 MPE-0.8 隔膜样品中, 1712、



**图 2** (a) “吹塑-萃取”工艺生产的 PE、PE-0.3 和 PE-0.4 薄膜照片; PE-0.3 隔膜的 SEM 图片 (b) 隔膜表面和 (c) 隔膜断切面; PE-0.4 隔膜的 SEM 图片 (d) 隔膜表面和 (e) 隔膜断切面; (f) PE-0.4 隔膜组装电池的离子电导率; (g) 不同型号的纯茂金属线型低密度聚乙烯薄膜应力和应变曲线; (h) 隔膜 MPE-0.65、MPE-0.7 和 MPE-0.8 照片; (i) MPE-0.65、(j) MPE-0.7 和 (k) MPE-0.8 隔膜组装电池的阻抗图谱; (l) 组装电池的离子电导率

**Fig.2** (a) Digital photographs of the PE, PE-0.3, PE-0.4 films produced by the “blow molding-extraction” process; SEM images of the (b) surface and (c) cross-sectional morphology of the PE-0.3 separator, respectively; SEM images of the (d) surface and (e) cross-sectional morphology of the PE-0.4 separator, respectively; (f) ionic conductivity of the battery assembled with the PE-0.4 separator; (g) stress-strain curves of pure metallocene linear low-density polyethylene films of different types; (h) digital photographs of the MPE-0.65, PE-0.7, PE-0.8 films; the EIS of batteries with (i) MPE-0.65, (j) MPE-0.7, (k) MPE-0.8 separators, and (l) corresponding ionic conductivity

1268 和 1104  $\text{cm}^{-1}$  处出现显著峰值, 分别归属于 PBAT 树脂中的羰基( $\text{C}=\text{O}$ )、醚键( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )及碳氧单键( $\text{C}-\text{O}$ )振动。而在萃取后的 MPE-0.8 中, 这三个波数均未显示峰值, 且与纯 MPE 的谱图几乎重合, 表明 PBAT 粒子几乎完全去除。隔膜的拉伸性能测试结果如图 3(j) 所示, 隔膜的横向和纵向拉伸强度分别为 4.2 和 7.15 MPa, 对应的应变约为 25% 和 215%。说明 MPE-0.8 隔膜在纵向具有高拉伸强度及卓越的延展性, 能够承受较大的纵向拉力, 并有效缓冲应力变化。尽管横向的力学性能稍逊, 但依然表现出一定的抗拉和形变能力。此外, 通过偏振光显微镜观察到, 将隔膜加热至 190  $^{\circ}\text{C}$  时体系显现出明显的相分离现象(图 3(k)), 其中连续相为熔融的 PBAT, 而分散相则为熔融的 MPE, 这种相分离结构为隔膜的微孔结构奠定了基础。对薄膜结晶行为的进一步研究表明, 在 DSC 曲线中(图 3(n))101、85 和 55  $^{\circ}\text{C}$  处分别出现了放热峰, 这对应于 MPE、PBAT 和 PW 的结晶过程。如图 3(l) 所示, 当体系降温至 85  $^{\circ}\text{C}$  时, 呈现出不同的结晶形貌, 黄色区域内为 MPE 的晶型, 其晶

粒更为密集均匀, 而其他区域则观察到相对分散的 PBAT 晶型。

静态接触角通常用来表示电解质溶液与隔膜之间的浸润程度。接触角越小, 二者之间的浸润性越好。如图 4(a)~(b) 所示, 电解液 LB-008 与 MPE-0.8 隔膜的静态瞬时接触角为 39 $^{\circ}$ , 吸液率为 115%, 孔隙率为 63%, 这一孔隙率高于当前商业化湿法 PE 隔膜(40%~60%)。隔膜萃取前后的平均雾度和透光率均发生了明显变化, 雾度增加了 16.77%(图 4(c)), 而透光率大幅降低, 减少了 61.30%(图 4(d))。雾度值增加的可能原因是萃取后的隔膜体相内部出现了微孔结构, 导致内部缺陷, 从而使雾度增加<sup>[25-26]</sup>。透光率大幅降低则是由于隔膜的晶区总量减少, 尤其是致孔剂 PBAT 结晶区的消失, 这足以证明致孔剂已完全去除。对 MPE-0.8 隔膜进行热失重分析, 如图 4(e) 所示, 展示了 MPE、PW 和 MPE-0.8 的失重曲线。萃取后的 MPE-0.8 在约 220  $^{\circ}\text{C}$  时没有出现失重过程, 而 PW 在此温度下开始失重, 表明 MPE-0.8 中不含 PW。另外, MPE-0.8 和纯 MPE 的失重曲线基本重合, 综上可证明致孔剂 PW 已

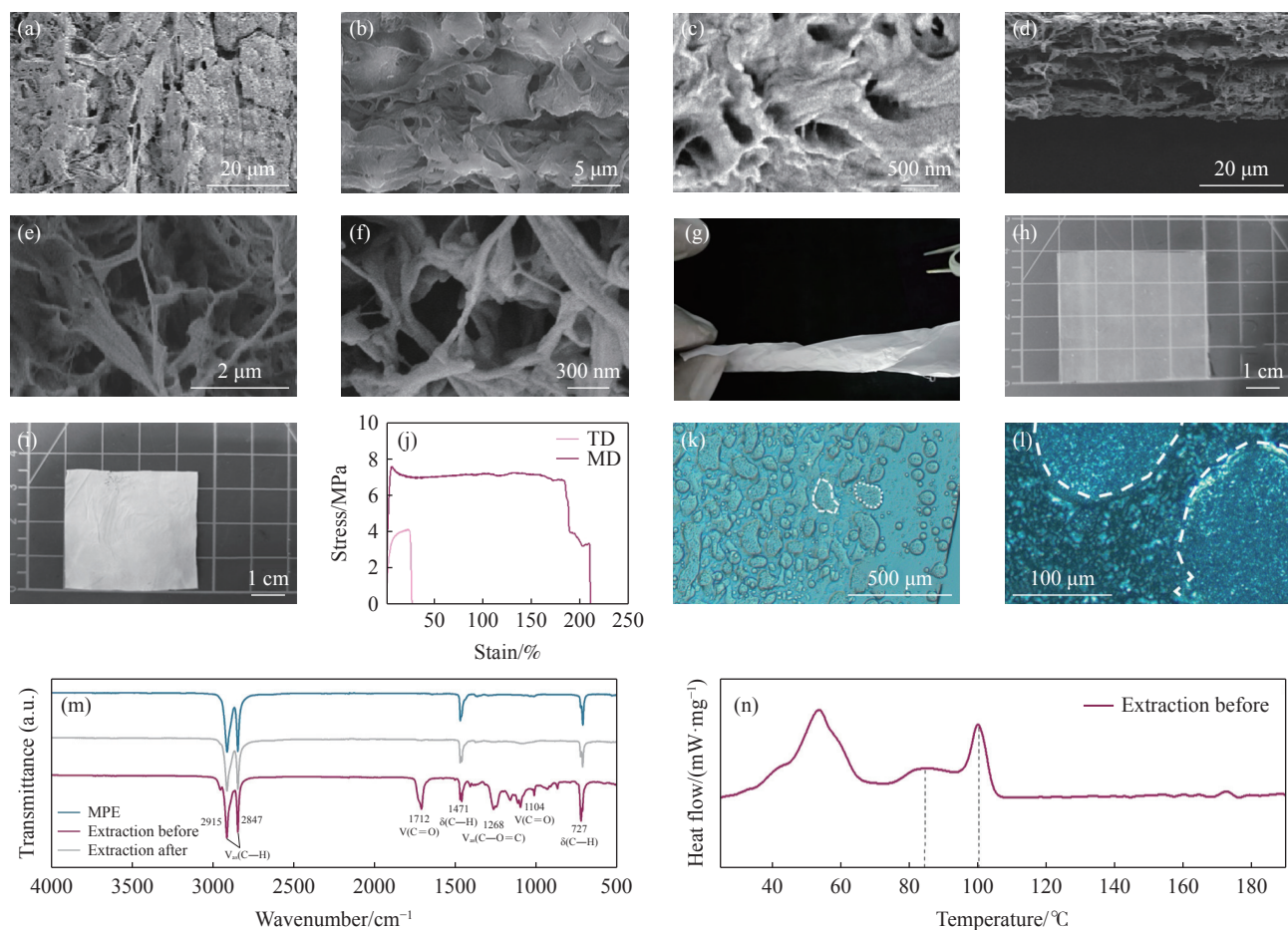


图3 MPE-0.8 隔膜的 (a~c) SEM 表面形貌图和 (d~f) SEM 断面形貌图; (g) 隔膜的柔性实验; (h) 隔膜萃取前和 (i) 萃取后照片; (j) 应力-应变曲线; (k) 萃取前薄膜相分离形貌和 (l) 结晶形貌; (m) 隔膜的红外光谱图; (n) 萃取前薄膜的 DSC 曲线

**Fig.3** SEM surface morphology (a~c) and cross-sectional topography (d~f) of the MPE-0.8 separator; (g) separator flexibility curling test; digital photographs of the (h) pre-extraction film and (i) post-extraction separator; (j) stress-strain curve; (k) phase separation morphology and (l) crystal morphology of the film before extraction; (m) infrared spectrum of the separator; (n) DSC curve

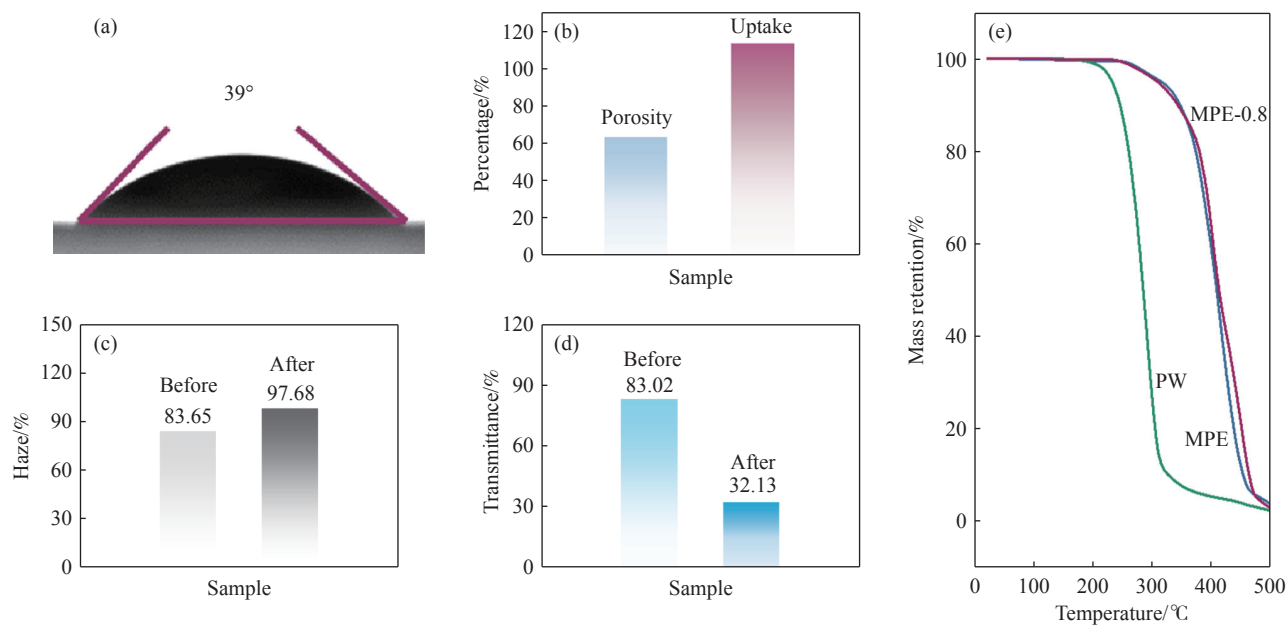


图4 MPE-0.8 隔膜. (a) 静态接触角; (b) 吸液率、孔隙率; (c) 萃取前后雾度; (d) 萃取前后透率; (e) 热重分析

**Fig.4** MPE-0.8 separator: (a) static contact angle; (b) uptake rate and porosity; (c) haze before and after extraction; (d) rate of transmittance before and after extraction; (e) TG analysis curve

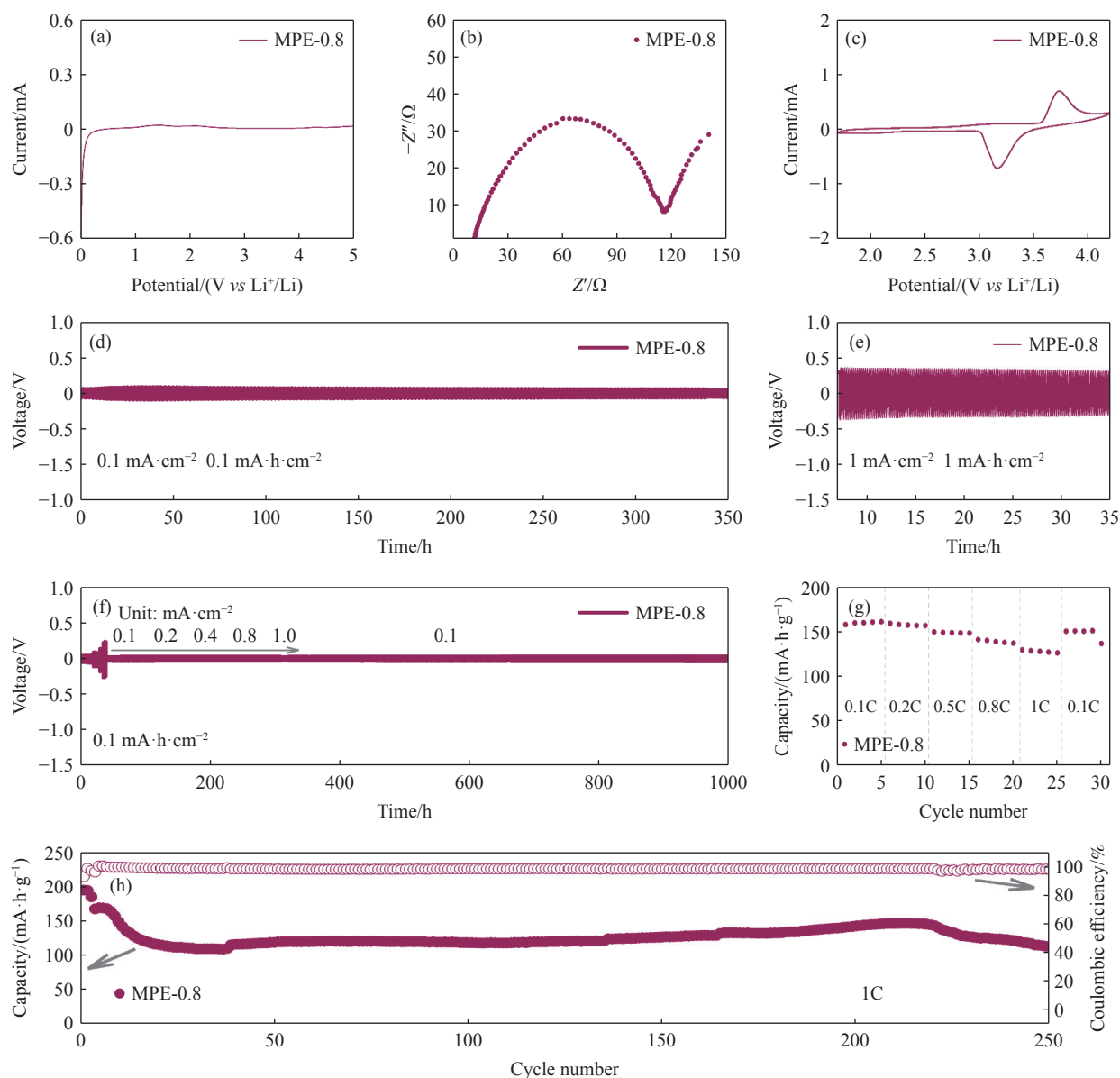


完全去除。

### 2.3 PBAT/PW-MPE 电池的设计及性能评价

如图 5(a)所示,在 2 ~ 4 V 的电压区间内,随着电压的增加,电流基本保持稳定,表明未发生明显的电化学反应,隔膜在电池系统中保持良好稳定性。组装的全电池 Li/LFP 经过阻抗扫描和线性循环伏安(CV)测试,测试曲线如图 5(b)和 5(c)所示。结果显示,欧姆阻抗为 13  $\Omega$ ,而电荷转移阻抗为 107  $\Omega$ 。在 CV 曲线中,在 3.65 V 和 3.35 V 分别出现了氧化峰和还原峰,说明电化学反应具有优

良的可逆性。组装的锂片/隔膜/锂片电池用于评估对称电池的循环稳定性,以进一步表征隔膜对锂枝晶的抑制作用。测试结果如图 5(d) ~ (f)所示,在电流密度为 0.1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和面容量为 0.1  $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  (图 5(d))时,电池可持续循环约 350 h,推测可能由于锂枝晶刺穿隔膜引发电池内部短路<sup>[27]</sup>。当外加电流密度和面容量分别增至 1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和 1  $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,电池在循环 35 h 后失效(图 5(e)),推测其原因在于较大电流密度下,电池体系向隔膜施加的电场力可能导致隔膜击穿,最终造成短路。在倍率循



**图 5** MPE-0.8 隔膜及其组装电池的电化学性能. (a) MPE-0.8 隔膜的电化学稳定窗口; Li/LFP 全电池的 (b) 阻抗曲线和 (c) CV 曲线; 组装 Li/Li 对称电池在 (d) 0.1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 0.1  $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  和 (e) 1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 1  $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  下的循环性能; (f) 倍率性能曲线; (g) Li/LFP 全电池的倍率性能及其在 (h) 1C 电流密度下的循环性能

**Fig.5** Electrochemical performances of the MPE-0.8 separator and the as-assembled batteries: (a) electrochemical stable window of MPE-0.8; (b) electrochemical impedance spectroscopy (EIS) result and (c) CV curve of Li/LFP full battery with MPE-0.8; cycle performance of Li/Li symmetrical batteries at different current densities and areal capacities at (d) 0.1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 0.1  $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  and (e) at 1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 1  $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (f) rate performance; (g) rate performance and (h) cycle performance of LFP full batteries with of MPE-0.8 at 1C



环测试中(图 5(f)),随着电流密度的增加,极化电压也随之升高。当电流密度恢复至  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 容量恢复至  $0.1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,极化电压恢复至约  $\sim 0.12 \text{ mV}$ , 循环时间超过 1000 h。为全面评估电池在实际应用中的性能,组装全电池 Li//LFP,并在不同电流密度下测试其放电比容量和库仑效率。测试结果如图 5(g)~(h)所示,在倍率性能测试中,0.1C 放电倍率下具有超过  $160 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电比容量,随电流密度的增加,电池的放电比容量逐渐降低。当电流密度恢复至 0.1C 时,放电比容量能够迅速恢复,尽管略低于初始值,但充分证明所制备的隔膜具有优良的倍率循环性能。在 1C 电流密度下,第 200 次循环的放电比容量为  $145.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ,平均库仑效率为 98.03%。综上所述,本文针对现有隔膜制备工艺存在技术壁垒、产品性能不足等问题,通过分析现有商业化隔膜制备工艺的技术特点,合理结合干法、湿法等隔膜制备工艺优势,利用吹塑制膜法在薄膜厚度灵活可调、双向拉伸取向、易于放大方面的优势,提出一种“吹塑-萃取”隔膜制备工艺,但受吹塑原材料影响,制备工艺所得隔膜目前仍局限应用于锂离子电池体系,尚未实现对水系电池隔膜的开发,可进一步深入研究增强其亲水性能,拓展其储能应用领域。

### 3 结论

(1) 本研究提出了一种新型电池隔膜的制备工艺,称为“吹塑-萃取”工艺,该工艺通过熔融共混、挤出吹塑及萃取等步骤成功制备出高性能聚烯烃电池隔膜。所制备的隔膜具有 63% 的孔隙率和高达 115% 的液体吸收率,显著优于传统湿法电池隔膜,展示了新工艺在提升隔膜性能方面的优势。

(2) 使用所制备的 MPE-0.8 隔膜组装的电池在 0.1C 放电倍率下具有超过  $160 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电比容量。实验表明该隔膜在实际电池应用中具有出色的循环稳定性和离子传导率( $0.23 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),为未来高端锂电池的开发提供了强有力的技术支持。

(3) 所生产的聚烯烃隔膜表现出优良的微孔结构和机械强度,在高温和高湿环境下也能保持良好的稳定性。这些特性使得该隔膜在电化学储能领域展现出广泛的应用潜力,推动了电池技术的进一步发展,为行业提供了新的技术思路与方向。

### 参 考 文 献

[1] Guo X Q, Yang L, Li Z H, et al. Research progress and market status of lithium-ion battery separator. *Synth. Fib.*, 2022, 51(7): 46

(郭旭青, 杨璐, 李振虎, 等. 锂离子电池隔膜研究进展及市场现状. 合成纤维, 2022, 51(7): 46)

[2] Seo J Y, Kim S, Kim J H, et al. Mechanical shutdown of battery separators: Silicon anode failure. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 10134.

[3] Li Z, Wang J, Yuan H, et al. Recent progress and challenge in metal-organic frameworks for lithium-sulfur battery separators. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(45): 2405890.

[4] Huang H L, Liu C W, Yao S J, et al. Review of heat treatment process for spent lithium-ion batteries: From the perspective of pollutant migration and transformation. *Chin J Process Eng*, 2022, 22(3): 285  
(黄翰林, 刘春伟, 姚少杰, 等. 废锂离子电池的热处理: 过程污染物迁移和转化. 过程工程学报. 2022, 22(3): 285)

[5] Yang Y F, Wang W K, Meng G L, et al. Function-directed design of battery separators based on microporous polyolefin membranes. *J Mater Chem A*, 2022, 10(27): 14137

[6] Yu L Y, Gu J Y, Pan C, et al. Recent developments of composite separators based on high-performance fibers for lithium batteries. *Composites Part A*, 2022, 162: 107132

[7] Choi J, Kim P J. A roadmap of battery separator development: Past and future. *Curr Opin Electrochem*, 2022, 31: 100858

[8] Dai X K, Zhang X M, Wen J W, et al. Research progress on high-temperature resistant polymer separators for lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater*, 2022, 51: 638

[9] Lu C M, Yu X H, Wang L H. Research progress of lithium ion battery separators at home and abroad. *Chin Battery Ind*, 2019, 23(2): 101  
(鲁成明, 虞鑫海, 王丽华. 国内外锂离子电池隔膜的研究进展. 电池工业. 2019, 23(2): 101.)

[10] Skul'skii O I, Slavnov E V. Features of extrusion processing of ultrahigh molecular weight polyethylene. experiment and theory. *J Eng Phys Thermophy*, 2018, 91(2): 556

[11] Wu Y Q, Yang F, Cao Y, et al. Investigation on cavitation behavior of ultrahigh molecular weight polyethylene during stretching in wet process and dry process. *Polymer*, 2021, 230: 124081

[12] Song Y Z, Zhang Y, Yuan J J, et al. Fast assemble of polyphenol derived coatings on polypropylene separator for high performance lithium-ion batteries. *J Electroanal Chem*, 2018, 808: 252

[13] Wu Q Y, Liang H Q, Gu L, et al. PVDF/PAN blend separators via thermally induced phase separation for lithium ion batteries. *Polymer*, 2016, 107: 54

[14] Zhao X C, Lei X P, Xiao W T, et al. Research progress on polyolefin based lithium-ion battery membranes. *Acta Mater Compositae Sin*, 2025, 42(08): 4268.  
(赵新晨, 雷西萍, 肖婉彤, 等. 基于聚烯烃类锂离子电池隔膜的研究进展. 复合材料学报. 2025, 42(08): 4268.)

[15] Liu Z F, Jiang Y J, Hu Q M, et al. Safer lithium-ion batteries from the separator aspect: Development and future perspectives. *Energy Environ Mater*, 2021, 4(3): 336

- [16] Lagadec M F, Zahn R, Wood V. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators. *Nat Energy*, 2019, 4(1): 16
- [17] Zhang L P, Li X L, Yang M R, et al. High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: Advances and perspective. *Energy Storage Mater*, 2021, 41: 522
- [18] Wufuer R, Li W F, Wang S Z, et al. Isolation and degradation characteristics of PBAT film degrading bacteria. *Int J Environ Res Public Health*, 2022, 19(24): 17087
- [19] Fukushima K, Rasyida A, Yang M C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. *Appl Clay Sci*, 2013, 80: 291
- [20] Saadatkhan N, Garcia A C, Ackermann S, et al. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *Can J Chem Eng*, 2020, 98(1): 34
- [21] Zheng X, You J, Zhu Y, et al. Applications of scanning electron microscopy in polymer characterization. *Acta Polymer Sin*, 2022, 53(5): 539  
(郑鑫, 由吉春, 朱雨田, 等. 扫描电镜技术在高分子表征研究中的应用. *高分子学报*. 2022, 53 (5): 539)
- [22] Diaz M E, Fuentes J, Cerro R L, et al. Hysteresis during contact angles measurement. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 343(2): 574
- [23] Toquet F, Guy L, Schlegel B, et al. Combined roles of precipitated silica and porosity on electrical properties of battery separators. *Mater Chem Phys*, 2019, 223: 479
- [24] Tang S B, Lai M O, Lu L. Li-ion diffusion in highly (003) oriented LiCoO<sub>2</sub> thin film cathode prepared by pulsed laser deposition. *J Alloys Compd*, 2008, 449(1-2): 300
- [25] Kim Y Y. Enhancement of haze reflectance through thin-film buckling using a shape memory polymer foundation. *Optik*, 2016, 127(20): 8767
- [26] Yang Y, Park J H, Jung Y, et al. Effect of fluorination on haze reduction in transparent polyimide films for flexible substrates. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(4): 44375
- [27] Gonzalez M S, Yan Q Z, Holoubek J, et al. Draining over blocking: Nano-composite Janus separators for mitigating internal shorting of lithium batteries. *Adv Mater*, 2020, 32(12): 1906836