

# 蒙脱石纳米片/聚偏氟乙烯改性聚丙烯复合隔膜的制备及性能研究

孔静, 李宇恒, 胡雅祺, 王蕊, 陈天星

西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055

中图分类号: TD985; TQ320.72 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)06-0107-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.06.013

**摘要** 商用聚烯烃隔膜表现出较差的电解液浸润性和大幅的热收缩性, 不利于锂离子电池的安全高效运行。利用天然矿物独特的晶体结构、良好的润湿性、优异的热稳定性和机械稳定性, 在聚烯烃隔膜表面涂覆天然矿物材料是增强隔膜性能的方法之一。采用刮涂法制备了复合隔膜(MMT-PVDF/PP), 对复合隔膜的机械性能、润湿性能、热稳定性等性能进行了研究。结果表明: 当涂布液中蒙脱石纳米片和黏结剂的质量比为 5:5 时, 复合隔膜表面形成了 MMT-PVDF 三维稳定结构, 相比聚丙烯隔膜(PP), MMT-PVDF/PP 复合隔膜的拉伸强度提升了 6 倍, 吸液率和保液率分别提升了 24.93 个百分点和 96.7 个百分点。复合隔膜在 150℃ 环境下 1 h 后仍能维持较好的尺寸形态, 收缩率不到 10%。

**关键词** 锂离子电池; 聚烯烃隔膜; 电解液润湿性; 热收缩性

## 引言

锂离子电池隔膜有着“第三电极”之称, 是锂离子电池的重要组成部分, 应具备快速转移离子的基本要求, 保证电池的电化学性能<sup>[1]</sup>; 同时在应对高温或锂枝晶击穿时, 应保持结构的完整性, 防止电池内部短路<sup>[2-3]</sup>。传统锂离子电池隔膜多为聚烯烃隔膜<sup>[4]</sup>, 具有均匀的孔隙结构、较高的力学性能和热稳定性、良好的电化学稳定性和低廉的成本优势, 一直主导着锂离子电池隔膜市场<sup>[5]</sup>; 但普遍存在孔隙率低、电解液润湿性差、高温下热收缩严重的问题<sup>[6]</sup>, 限制了其在高能量密度锂离子电池中的应用<sup>[7-8]</sup>。因此, 需对聚烯烃隔膜进行改性处理, 使其具有良好的热稳定性和优异的电解液润湿性。

研究表明, 在聚烯烃隔膜表面涂覆无机材料是有效提升隔膜热稳定性、电解液浸润性、抗拉强度的方法之一<sup>[9-10]</sup>。蒙脱石因其由两层硅氧四面体与中间的铝氧八面体构成的“三明治”结构<sup>[11-12]</sup>, 具有表面吸附性好、离子交换性能强、孔道结构丰富的基本特征<sup>[13-14]</sup>, 常被用来制备聚合物/无机复合材料<sup>[15]</sup>, 在锂离子电池隔膜中的应用受到了广泛关注<sup>[16]</sup>。Li 等<sup>[17]</sup>通过静电纺

丝法制备了聚酰亚胺/蒙脱石复合隔膜, 与传统的聚烯烃隔膜和聚酰亚胺隔膜相比, 蒙脱石的加入明显提升了隔膜的机械性能, 降低了锂离子在电极和隔膜之间的迁移电阻, 表现出良好的离子电导率。然而, 通过静电纺丝法将蒙脱石嵌入聚酰亚胺纤维中, 对复合隔膜电解液润湿性能的提升作用不明显。因此, 需要采用新的工艺方法制备隔膜, 提升隔膜的电解液润湿性。

基于此, 本研究从提升锂聚丙烯隔膜的润湿性能出发, 采用超声剥离法制备蒙脱石纳米片, 通过将 PVDF 黏结剂和蒙脱石纳米片进行混合制备浆料涂覆在 PP 隔膜表面, 形成了 MMT-PVDF 三维稳定结构, 提高了隔膜的热稳定性, 同时改善了隔膜的电解液润湿性, 进而提升了隔膜的电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

蒙脱石原矿(内蒙古)聚丙烯隔膜(MA-EN-SE-07, 厚度 25 μm)购买自 Canrd 商城; 丙酮(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, AR, Greagent), 购买自济南中北精细化工有限公司; 聚偏氟乙烯(Poly vinylidene fluoride, PVDF), 购买于东莞市

收稿日期: 2023-06-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(52104267)

作者简介: 孔静(1998—), 女, 陕西渭南人, 硕士研究生, 主要从事矿物材料及其资源综合利用研究, E-mail: 18209285398@163.com。

通信作者: 陈天星(1992—), 男, 山西运城人, 博士, 副教授, 主要从事新能源矿物材料、盐湖资源综合高效利用研究, E-mail: chentian2728@xauat.edu.cn。

展阳高分子材料有限公司。

### 1.2 蒙脱石纳米片的制备

室温下,取 10 g 蒙脱石原矿加入到 200 mL 去离子水中,磁力搅拌 12 h,得到分散均匀的蒙脱石水化液。利用高速离心机在 2 000 r/min 的转速下分离杂质,得到分离出的纯蒙脱石水化液,经过 80 °C 温度烘干 24 h,研磨得到提纯后的蒙脱石粉末。取一定质量提纯后的蒙脱石粉末加入到 60 mL 丙酮中,在室温下

恒温搅拌 12 h,在一定超声功率下剥离 20 min,得到蒙脱石纳米片分散液。

### 1.3 MMT-PVDF/PP 隔膜制备

将不同比例的聚偏氟乙烯 (PVDF) 和蒙脱石纳米片分散液混合,在室温下恒温搅拌 30 min 混合均匀,得到涂层溶液。采用浸涂—刮涂法制得复合膜,复合膜在室温下放置到丙酮完全挥发,然后移至 80 °C 烘箱中烘干至恒重,见图 1。

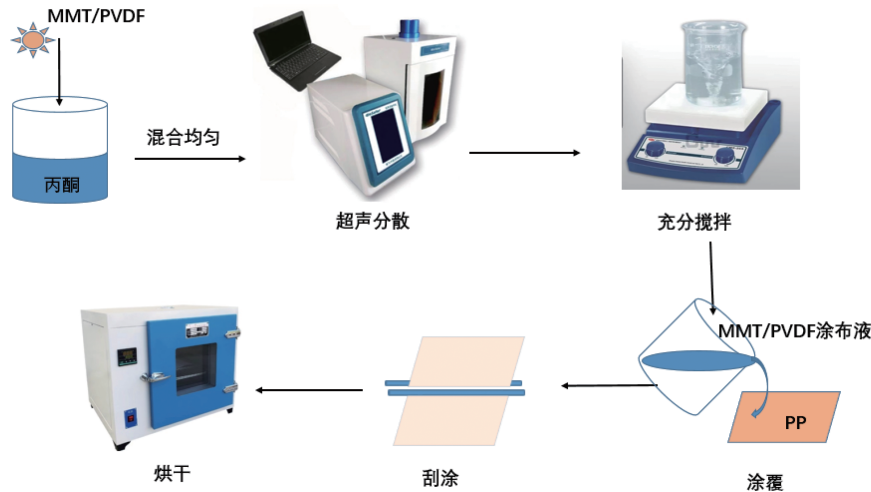


图 1 MMT-PVDF/PP 隔膜制备过程  
Fig. 1 Preparation process of MMT-PVDF/PP separator

### 1.4 测试与表征

通过场发射电子显微镜 (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) 观察隔膜表面形貌;利用接触角测量仪测量水对隔膜表面的接触角,表征隔膜的亲水性;称量隔膜被正十六烷浸润前后的质量,根据式 (1) 计算隔膜的孔隙率 ( $P$ )<sup>[18]</sup>:

$$P = \frac{M_1 - M_0}{\rho V} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $M_0$ (g) 为隔膜的初始质量,  $M_1$ (g) 为浸润后的隔膜质量,  $\rho$  为正十六烷的密度 (0.773 g/cm<sup>3</sup>),  $V$ (cm<sup>3</sup>) 为隔膜的体积;

吸液率 ( $T$ )<sup>[19]</sup> 通过称量隔膜被电解液浸润前后的质量,根据式 (2) 计算:

$$T = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $W_0$ (g) 和  $W_1$ (g) 分别为隔膜浸泡电解液前后的干重;

保液率 ( $E$ )<sup>[20]</sup> 是在测试吸液率的基础上进行测试,将充分浸泡电解液的隔膜放入自封袋中密封 24 h 后取出,称重,隔膜质量计为  $W_2$ (g),根据式 (3) 计算:

$$E = \frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_0} \times 100\% \quad (3)$$

面密度 ( $\rho$ )<sup>[21]</sup> 通过称取试样的质量 ( $M$ )、测量试样面积 ( $\pi R^2$ ),根据式 (4) 进行计算:

$$\rho = \frac{M}{\pi R^2} \quad (4)$$

拉伸强度<sup>[22]</sup>及断裂伸长率使用 CMT603 型拉力实验机 (MTS 美特斯工业系统厂家) 进行测试,参考 GB/T 1040.3—2006 测试,实验速度为 (50±10) mm/min。拉伸强度  $\sigma$ (N/mm<sup>2</sup>) 根据式 (5) 计算:

$$\sigma = \frac{F_b}{S_0} \quad (5)$$

式中,  $F_b$ (N) 为试样拉断时所承受的最大力,  $S_0$ (mm<sup>2</sup>) 为试样原始横截面积。

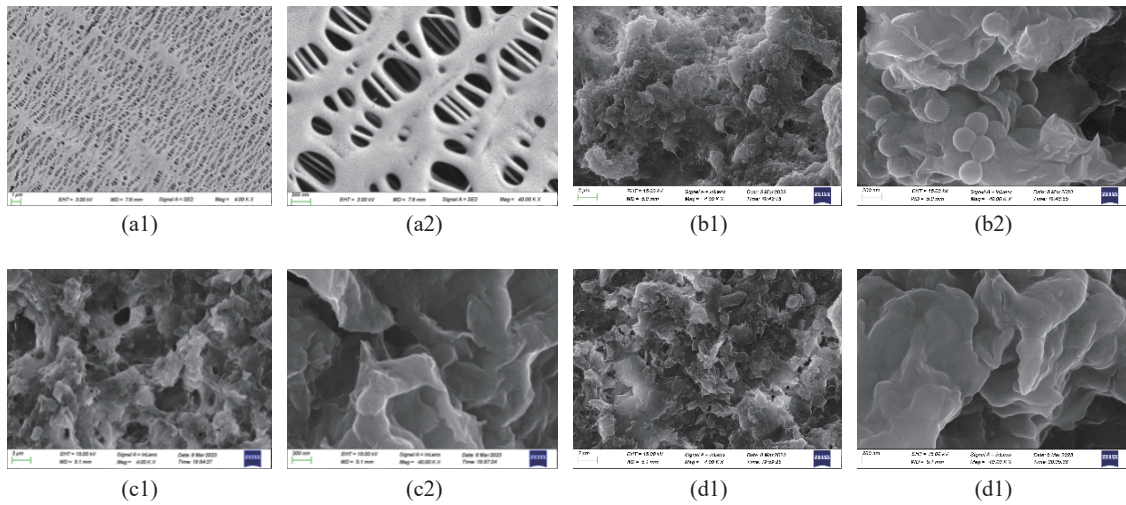
## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图 2 是 PP 隔膜和 MMT-PVDF/PP 隔膜的表面形貌。PP 隔膜 (图 a) 具有均匀的微孔结构, MMT-PVDF/PP 隔膜表面覆盖了一层三维稳定结构的蒙脱石纳米片涂层。当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF}) = 3 : 7$  时 (图 b), 较多的黏结剂 PVDF 颗粒逐渐将蒙脱石纳米片包覆, 导致蒙脱石纳米片分散不均匀, 出现“团聚”现象。当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF}) = 5 : 5$  时 (图 c), 复合隔膜表面具有孔径均匀

分布的多孔结构, 这是因为形成了稳定的 PVDF-MMT 三维结构, 蒙脱石纳米片镶嵌到三维结构内部。当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=7 : 3$  时(图 d), 由于蒙脱石纳米

片数量较多, 在复合隔膜的表面层层堆叠, 导致 MMT-PVDF/PP 隔膜表面的微孔孔径变小, 且微孔数目大幅减少。



a1—PP, 放大 4 000 倍; a2—PP, 放大 40 000 倍; b1— $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=3 : 7$ , 放大 4 000 倍; b2— $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=3 : 7$ , 放大 40 000 倍; c1— $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=5 : 5$ , 放大 4 000 倍; c2— $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=5 : 5$ , 放大 40 000 倍; d1— $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=7 : 3$ , 放大 4 000 倍; d2— $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=7 : 3$ , 放大 40 000 倍

图 2 不同比例 MMT-PVDF 混合涂覆 PP 隔膜的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM of PP separator coated with different ratios of MMT-PVDF mixed coating

## 2.2 机械性能

图 3 分别展示了不同比例蒙脱石纳米片涂覆制备改性隔膜的拉伸强度检测结果。结果显示 MMT-PVDF/PP 复合隔膜具有较好的拉伸强度,  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})$  分别为 3 : 7、5 : 5、7 : 3 时拉伸强度依次为 48.60 MPa、58.12 MPa、88.11 MPa, 优于 PP 隔膜的横向拉伸强度 (14.0 MPa)。随着具有优异机械强度的蒙脱石纳米片含量的增加, 复合隔膜的拉伸强度逐渐增强, 然而, 当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=7 : 3$  时, MMT-PVDF/PP 隔膜韧性不足, 极易断裂, 其断裂伸长率仅有 30.39%, 这是由于表面功能层的蒙脱石纳米片含量

过多时, 蒙脱石纳米片的层层堆叠破坏了原本稳定的 MMT-PVDF 三维结构, 降低了涂层的机械强度, 导致复合隔膜在电池循环过程中, 涂层容易出现剥落和开裂等情况, 严重影响改性隔膜的电化学性能<sup>[23]</sup>。综上, 当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=5 : 5$  时, MMT-PVDF/PP 复合隔膜的机械性能最优。

## 2.3 润湿性能

### 2.3.1 接触角测试

通过表面接触角实验能精确地表征蒙脱石纳米片制备复合隔膜的亲液性, 实验结果如图 4 所示。由于电解液与蒙脱石纳米片改性隔膜接触的瞬间即迅速吸收, 导致无法形成相对稳定的界面, 本实验用蒸馏水代替电解液进行检测<sup>[24]</sup>。实验结果显示, 三种比例蒙脱石纳米片制备的 MMT-PVDF/PP 复合隔膜的静态接触角依次为 73.74°、67.38°、56.25°, 均小于 PP 隔膜的静态接触角 86°, 随着亲水性极强的蒙脱石纳米片含量增加, MMT-PVDF/PP 复合隔膜的润湿性增强。

### 2.3.2 吸液保液率测试

隔膜对电解液的浸润情况直接影响电池内阻, 较好的润湿性有利于隔膜与电解液之间的亲和性, 增加离子导电率, 提高电池的充放电性能和容量<sup>[24]</sup>。隔膜对电解液的润湿性可以通过测定其吸液率和保液率

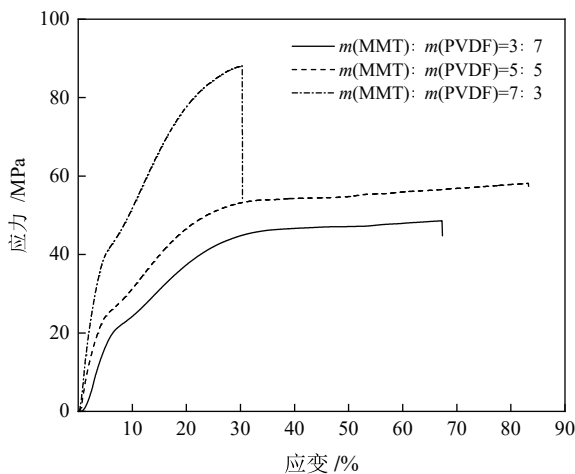
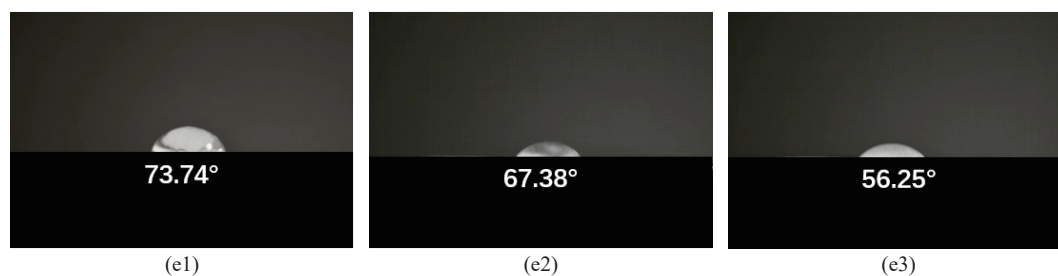


图 3 不同比例 MMT-PVDF 涂覆改性隔膜的拉伸应力曲线  
Fig. 3 Tensile stress curves of modified separator coated with different ratios of MMT-PVDF



e1— $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=3 : 7$ ; e2— $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=5 : 5$ ; e3— $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=7 : 3$

图4 不同比例 MMT-PVDF 涂覆改性隔膜的水接触角照片

Fig. 4 Water contact angle photographs of modified separator coated with different proportions of MMT-PVDF

来衡量。对改性前后的隔膜进行吸液和保液性能测试,如图5所示,未改性 PP 隔膜的吸液率和保液率分别为 126.74% 和 87.90%,由于天然矿物蒙脱石具有表面吸附性好的优点,并且剥离处理后的蒙脱石纳米片具有较大的比表面积,PP 隔膜表面涂覆蒙脱石纳米片后,复合隔膜的吸液率和保液率明显提升。随着蒙脱石纳米片含量的增加,当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=5 : 5$  时,MMT-PVDF/PP 隔膜表现出优异的吸液和保液性能,其吸液率和保液率分别为 158.33% 和 172.92%,分别提升了 24.93 个百分点和 96.7 百分点,这是因为复合隔膜表面功能层 MMT-PVDF 呈现出三维稳定结构,使复合隔膜具有较高的孔隙率,不但有利于电解液的吸收,而且能够很好地保留电解液,有效防止电解液流失。然而,当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=7 : 3$  时,MMT-PVDF/PP 隔膜的吸液率和保液率均有所下降,这是因为隔膜表面功能层蒙脱石纳米片的大量堆叠,导致复合隔膜表面孔径尺寸和数量大大减小,孔隙率降低的原因,降低 MMT-PVDF/PP 隔膜的吸液率。

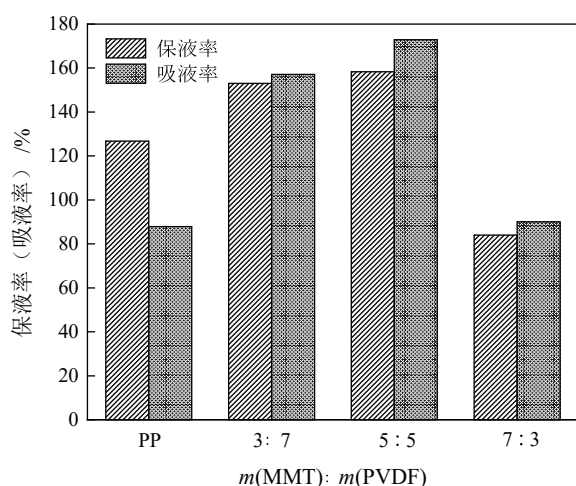


图5 不同比例 MMT-PVDF 涂覆改性隔膜的吸液率和保液率

Fig. 5 Absorption and retention rates of modified separator coated with different proportions of MMT-PVDF

## 2.4 耐热性

图6展示了不同比例蒙脱石纳米片和 PVDF 混

合制备的 MMT-PVDF/PP 隔膜与 PP 隔膜在不同温度下的热尺寸稳定性。如图所示,PP 隔膜在 60 °C 环境下放置 1 h 能维持较好的尺寸形态,在 120 °C 环境下放置 1 h 收缩率为 28%,150 °C 环境下放置 1 h 收缩率为 54%,且在 150 °C 环境下放置 1 h 后由白色变为透明。相比之下,采用蒙脱石纳米片涂覆制备的 MMT-PVDF/PP 隔膜在 150 °C 环境下放置 1 h 均能维持较好的尺寸形态,不会随着温度的升高出现明显的变化。当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=5 : 5$  时,在 120 °C 环境下静置 1 h 复合隔膜的收缩率为 6%,150 °C 环境下静置 1 h 复合隔膜的收缩率为 9%,具有强耐热性的天然矿物 MMT 在复合隔膜表面形成的 MMT-PVDF 三维稳定结构,大大提升了复合隔膜的耐热性能。随着黏结剂 PVDF 用量的增加,MMT-PVDF/PP 隔膜的耐热性降低,当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=3 : 7$  时,在 120 °C 环境下放置 1 h 复合隔膜的收缩率为 11%,在 150 °C 环境下放置 1 h 复合隔膜的收缩率为 13%,这是由于在大量的 PVDF 颗粒包裹了蒙脱石纳米片,形成了“结团”现象,导致复合隔膜表面受热不均匀。随着蒙脱石纳米片含量的增加,当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=7 : 3$  时,MMT-PVDF/PP 隔膜的热收缩率提升,在 120 °C 环境下放置 1 h 复合隔膜的热收缩率为 16%,150 °C 环境下放置 1 h 复合隔膜的热收缩率为 18%,这是由于表面功能层中大量蒙脱石纳米片的堆叠作用,破坏了复合隔膜表面的 MMT-PVDF 三维稳定结构,降低了涂层的耐热强度。综上所述,使用天然矿物蒙脱石制备的复合隔膜具有优于 PP 隔膜的热稳定性,复合隔膜表面的 MMT-PVDF 功能层有助于提升锂离子电池的安全性能。

## 3 其他性能

表1为三种复合膜的其他性能数据。由表1可知,除前面所述的  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=5 : 5$  的复合隔膜表现出优异的热稳定性、吸液保液能力外,其还具有较高的孔隙率,达到 95.39%,比 PP 隔膜提升了 66.47 百分点,这是由于其表面形成了 MMT-PVDF 三维结构。三种比例的复合隔膜厚度均在 35 μm 左右,

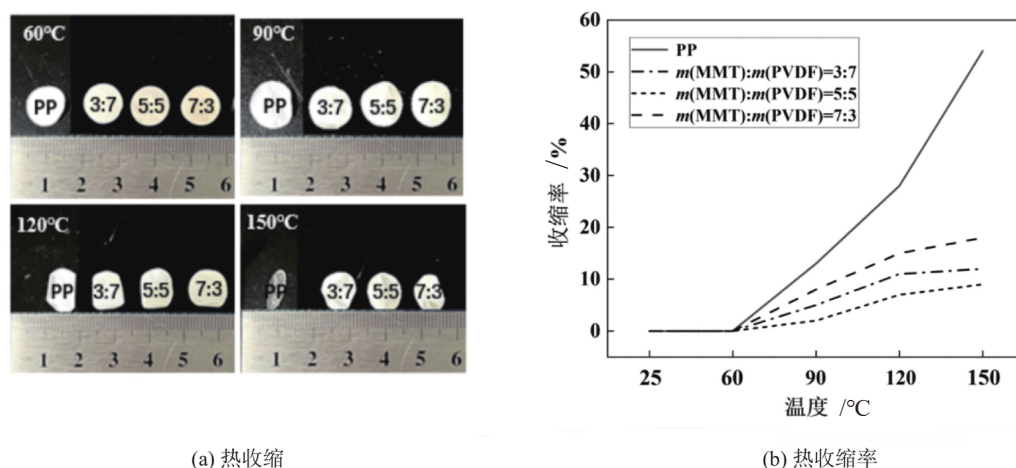


图 6 不同比例 MMT-PVDF 涂覆改性隔膜的热收缩(a)与热收缩率(b)

Fig. 6 Thermal shrinkage picture of modified separator coated with MMT-PVDF in different proportions

表 1 不同比例 MMT-PVDF 涂覆改性隔膜的其他性能

Table 1 Other properties of modified separator coated with different ratios of MMT-PVDF

| 项目                                  | $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=3 : 7$ | $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=5 : 5$ | $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=7 : 3$ |
|-------------------------------------|--|--|--|
| 厚度/ $\mu\text{m}$                   | 39                                     | 32                                     | 35                                     |
| 面密度/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$ | 14.03                                  | 15.34                                  | 10.37                                  |
| 孔隙率/%                               | 93.39                                  | 95.39                                  | 93.83                                  |
| 拉伸强度(MD)/MPa                        | 48.6                                   | 58.12                                  | 88.11                                  |
| 断裂伸长率(TD)/%                         | 67.34                                  | 83.28                                  | 30.39                                  |
| 最大力/N                               | 97.2                                   | 101.72                                 | 88.11                                  |

由于蒙脱石纳米片的密度较大,使得 MMT-PVDF/PP 复合隔膜整体的面密度较高,在制备电池过程中具有更大的能量密度。拉伸性能主要由基膜决定,在基膜相同的条件下,涂覆层厚度越大,拉伸强度越小,对比三种比例复合隔膜拉伸性能发现,当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=5 : 5$  时,MMT-PVDF/PP 复合隔膜的断裂伸长率为 82.28%,这是因为复合隔膜表面的 MMT-PVDF 三维稳定结构。随着蒙脱石纳米片含量的增加,当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=7 : 3$  时,大量蒙脱石纳米片的堆叠,破坏了复合隔膜表面的 MMT-PVDF 三维稳定结构,导致其断裂伸长率大大减小,但是仍能满足动力电池对隔膜耐热性的要求。

## 4 结论

本研究以蒙脱石原矿为原料,经过提纯、剥离、涂覆、干燥,制备了不同比例的 MMT-PVDF/PP 复合隔膜。通过 SEM 进行表征可知:通过涂覆的方式在 PP 隔膜表面形成了一层具有三维稳定结构的 MMT-PVDF 功能层,当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=5 : 5$  时,MMT-PVDF/PP 隔膜表面具有多孔结构且分布均匀。与传统 PP 隔膜对比发现,当  $m(\text{MMT}) : m(\text{PVDF})=5 : 5$  时,复合隔膜具有较好的拉伸强度,其拉伸强度是 PP 膜的 6 倍;MMT-PVDF/PP 复合隔膜表现出更优异的热

稳定性,在 150 °C 环境下 1 h 仍能维持较好的尺寸形态,MMT-PVDF/PP 隔膜的收缩率不到 10%;同时,复合隔膜的吸液率和保液率分别提升了 24.93 个百分点和 96.7 个百分点,提高了离子电导率和锂离子迁移数,使得电池展现出较好的循环性能;同时,MMT-PVDF/PP 复合隔膜的孔结构分布均匀,优化了锂离子传输通量,抑制了锂枝晶。综上所述,蒙脱石纳米片改性的复合隔膜在动力电池领域具有更广泛的应用前景。

## 参考文献:

- [1] 隋谨伊,吕晓东. 锂离子电池隔膜行业发展现状及趋势展望[J]. 石油石化绿色低碳, 2023, 8(1): 17-21.  
SUI J Y, LV X D. Status and prospect of lithium-ion battery separator[J]. Green Petroleum & Petrochemicals, 2023, 8(1): 17-21.
- [2] WANG Y, SHI L, ZHOU H, et al. Polyethylene separators modified by ultrathin hybrid films enhancing lithium ion transport performance and Li-metal anode stability[J]. Electrochimica Acta, 2018(8): 259.
- [3] SU M, HUANG G, WANG S, et al. High safety separators for rechargeable lithium batteries[J]. Science China(Chemistry), 2021, 64(7): 1131-1156.
- [4] 袁玉玲. 锂离子电池聚烯烃隔膜的改性研究[J]. 化工管理, 2021(20): 83-84.  
YUAN Y L. Study on modification of polyolefin diaphragm in lithium-ion battery[J]. Chemical Enterprise Management, 2021(20): 83-84.
- [5] 王惠亚,赵立敏,张芳,等. 高性能锂离子二次电池隔膜[J]. 化学进

- 展, 2019, 31(9): 1251-1262.
- WANG H Y, ZHAO L M, ZHANG F, et al. High-performance lithium-ion secondary battery membranes[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(9): 1251-1262.
- [ 6 ] 李嘉兴, 李锋. 聚烯烃锂电隔膜表面改性技术研究进展[J]. 信息记录材料, 2021, 22(4): 3-8.
- LI J X, LI F. Research progress on surface modification of polyolefin membrane for lithium-ion batteries[J]. *Information Recording Materials*, 2021, 22(4): 3-8.
- [ 7 ] 孙明辉, 马小楷, 阚婷, 等. 锂电用聚烯烃基涂覆隔膜研究进展[J]. 电池工业, 2021, 25(3): 143-147.
- SUN M H, MA X K, HAN T, et al. Research progress of polyolefin-based surface coating separator for lithium-ion batteries[J]. *Chinese Battery Industry*, 2021, 25(3): 143-147.
- [ 8 ] 孙国华, 崔佳齐, 汪杨, 等. 耐热型聚合物锂离子电池隔膜的研究进展[J]. 中国塑料, 2022, 36(10): 190-194.
- SUN G H, CUI J Q, WANG Y, et al. Research progress in heat-resistant polymer lithium-ion battery separators[J]. *China Plastics*, 2022, 36(10): 190-194.
- [ 9 ] LIANG X, YANG Y, JIN X, et al. The high performances of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated electrospun polyimide fibrous separator for lithium-ion battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493(3): 1-7.
- [ 10 ] 郑怡磊, 吴于松, 许远远, 等. 高性能锂离子电池隔膜的研究进展[J]. 有机氟工业, 2018(4): 21-26.
- ZHENG Y L, WU Y S, XU Y Y, et al. Research progress on high performance separator for lithium-ion batteries[J]. *Organo-Fluorine Industry*, 2018(4): 21-26.
- [ 11 ] YAN H, ZHANG Z. Effect and mechanism of cation species on the gel properties of montmorillonite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 611(3): 0927-7757.
- [ 12 ] 谢潇琪, 范鹏凯, 刘超. 蒙脱石基复合光催化材料处理有机废水研究进展[J]. 复旦学报(自然科学版), 2022, 61(2): 238-248.
- XIE X Q, FAN P K, LIU C. Research progress on montmorillonite-based composite photocatalysts[J]. *Journal of Fudan University(Natural Science)*, 2022, 61(2): 238-248.
- [ 13 ] 侯磊, 韩学锋, 邢宝林, 等. 天然矿物为模板制备功能炭材料的研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(12): 32-42.
- HOU L, HAN X F, XING B L, et al. Research progress on the preparation of functional carbon materials using natural minerals as templates[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(12): 32-42.
- [ 14 ] SONG Q, LI A, SHI L, et al. Thermally stable, nano-porous and eco-friendly sodium alginate/attapulgite separator for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 22(5): 48-56.
- [ 15 ] KUMAR S, JOG J P, NATARAJAN U. Preparation and characterization of poly (methyl methacrylate)-clay nanocomposites via melt intercalation: The effect of organoclay on the structure and thermal properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(5): 1186-1194.
- [ 16 ] LIU F, CHUAN X. Recent developments in natural mineral-based separators for lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(27): 16633-16644.
- [ 17 ] LI J, YU J R, WANG Y, et al. Intercalated montmorillonite reinforced polyimide separator prepared by solution blow spinning for lithium-ion batteries[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(28): 12879-12888.
- [ 18 ] ZHANG X, CHEN Y, YU B, et al. Lithiophilic 3D VN@N-rGO as a multifunctional interlayer for dendrite-free and ultrastable lithium-metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17): 20125-20136.
- [ 19 ] HUANG C, JI H, GUO B, et al. Composite nanofiber membranes of bacterial cellulose/halloysite nanotubes as lithium ion battery separators[J]. *Cellulose*, 2019, 26(11): 6669-6681.
- [ 20 ] 李晓哲. 浸涂-刮涂法改性聚对苯二甲酸乙二醇酯隔膜[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
- LI X Z. Poly (ethylene terphthalate) separators were modified by dip-blade coating method[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2016.
- [ 21 ] 马平川, 刘杲珺, 杜敬然, 等. 锂离子电池用溶剂型PVDF混涂隔膜制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1): 38-42.
- MA P C, LIU G J, DU J R, et al. Preparation and properties of hybrid coated separator of solvent type PVDF for lithium battery[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(1): 38-42.
- [ 22 ] 梁志扬, 郭亮亮, 朱梦媛, 等. 浅谈锂电池隔膜拉伸强度试样的制备[J]. 制造业自动化, 2020, 42(6): 150-152.
- LIANG Z Y, GUO L L, ZHU M Y, et al. Preparation of tensile strength sample of lithium battery separator[J]. *Manufacturing Automation*, 2020, 42(6): 150-152.
- [ 23 ] MAO Y, JUE N, WEI C, et al. Interfacial engineering of polypropylene separator with outstanding high-temperature stability for highly safe and stable lithium-sulfur batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 125(3): 1388-2481.
- [ 24 ] 张红涛, 尚华, 顾波, 等. 沸石基锂离子电池隔膜的制备及性能[J]. 材料工程, 2017, 45(12): 83-87.
- ZHANG H T, SHANG H, GU B, et al. Preparation and performances of zeolite-based separator for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(12): 83-87.

## Preparation and Performance of Montmorillonite Nanosheet/PVDF–Polypropylene Composite Separator

KONG Jing, LI Yuheng, HU Yaqi, WANG Rui, CHEN Tianxing

*School of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China*

**Abstract:** Commercial polyolefin separators exhibit poor electrolyte wettability and severe thermal shrinkage, which are not conducive to the safe and efficient operation of lithium-ion batteries. Using the unique crystal structure, good wettability, excellent thermal and mechanical stability of natural minerals, coating raw mineral materials on the surface of polyolefin separators is one of the methods to enhance the performance of the separators. The composite separator (MMT–PVDF/PP) was prepared by scraping coating method, and the mechanical properties, wettability, thermal stability of the composite separator were investigated. The results showed that when the mass ratio of montmorillonite nanosheets and binder in the coating solution was 5 : 5, a three-dimensional stabilized structure of MMT–PVDF was formed on the surface of the composite separator. Compared with polypropylene separators (PP), the tensile strength of the MMT–PVDF/PP composite separator was increased by 6 times, and the electrolyte uptake and retention rate were increased by 24.93% and 96.7%, respectively. The composite separator can maintain a good dimensional morphology at 150 °C for 1h with less than 10% shrinkage.

**Keywords:** lithium-ion battery; polyolefin separator; electrolyte wettability; thermal shrinkage

引用格式: 孔静, 李宇恒, 胡雅祺, 王蕊, 陈天星. 蒙脱石纳米片/聚偏氟乙烯改性聚丙烯复合隔膜的制备及性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 107–113.

KONG Jing, LI Yuheng, HU Yaqi, WANG Rui, CHEN Tianxing. Preparation and performance of montmorillonite nanosheet/pvdf–polypropylene composite separator[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 107–113.

投稿网址: <http://kcbhy.xml-journal.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)