

For citation: Xie Yi. TPU lithium-ion battery diaphragm materials research progress // Grand Altai Research & Education — Issue 1 (24)'2025 (DOI: 10.25712/ASTU.2410-485X.2025.01) — EDN: <https://elibrary.ru/JGDZNZ>

UDK 004.314.3

TPU LITHIUM-ION BATTERY DIAPHRAGM MATERIALS RESEARCH PROGRESS

Xie Yi¹

¹ Hubei key Laboratory of Digital Textile Equipment, School of Mechanical Engineering and Automation,
Wuhan Textile University, Wuhan, 430073, China
E-mail: xieyi9963@163.com

Abstract: Lithium-ion battery diaphragm is one of the core components to ensure battery performance and safety, wherein polyolefin diaphragm is one of the most commonly used lithium-ion battery diaphragms, but the traditional polyolefin diaphragm is an outstanding contradiction in its application due to insufficient electrolyte wettability and other problems. Thermoplastic polyurethane (TPU) has become a research focus of membrane materials due to its good wettability of electrolyte. This paper mainly describes the performance requirements of lithium-ion battery diaphragm and the preparation process of TPU-based diaphragm material. Through comparing polyolefin diaphragm and TPU diaphragm, the results show that compared with polyolefin diaphragm, TPU diaphragm has prominent advantages in thermal stability and electrolyte affinity, and has potential in improving battery safety and energy density. In the future, the standardization and industrial application of dry and wet composite process can be further promoted through diaphragm material modification and process optimization.

Keywords: Lithium-ion battery; Diaphragm; Thermoplastic polyurethane

TPU 锂离子电池隔膜材料研究进展

谢艺¹

¹ 武汉纺织大学, 湖北省数字化纺织装备重点实验室, 机械工程与自动化学院, 武汉, 430073
E-mail: xieyi9963@163.com

摘要: 锂离子电池隔膜是保障电池性能与安全的核心组件之一, 其中聚烯烃隔膜是最常用的锂离子电池隔膜之一, 但传统聚烯烃隔膜因电解液浸润性不足等问题是其应用中的突出矛盾. 热塑性聚氨酯 (TPU) 凭借其电解液浸润性好等优点成为隔膜材料的研究热点. 本文主要阐述了锂离子电池隔膜的性能要求以及 TPU 基隔膜材料的制备工艺. 通过对比聚烯烃隔膜和 TPU 隔膜, 结果表明, 相比于聚烯烃隔膜, TPU 隔膜在热稳定性, 电解液亲和性方面优势突出, 在提升电池安全性与能量密度方面具有潜力, 未来可以通过隔膜材料改性以及工艺优化等方法, 进一步推动干湿法复合工艺的标准化与产业化应用.

关键词: 锂离子电池; 隔膜; 热塑性聚氨酯

0 引言

当今, 锂离子电池凭借高容量, 高密度, 低自放电率等优势, 广泛应用于航空航天, 电子科技和新能源汽车等领域 [1]. 隔膜作为锂离子电池的关键组件, 其物理化学性能直接影响电池的综合性能及安全可靠性, 因此锂离子隔膜需兼具优异的离子电导率, 机械强度和热稳定性等特性, 才能满足工程实际应用. 常见的

锂离子电池隔膜有聚烯烃隔膜 (如聚乙烯 PE, 聚丙烯 PP), 无机复合隔膜, 无纺布隔膜. 其中聚烯烃隔膜具有良好的化学稳定性以及机械强度, 但由于材料自身的疏液性质导致电解液亲和性差等问题, 使其难以提升电池性能. 近年来, 热塑性聚氨酯因其优异的弹性, 耐化学性和可加工性, 成为隔膜材料研究的新方向.

1 锂离子电池隔膜的性能要求

1.1 锂离子电池结构中的隔膜功能

锂离子电池主要由正极, 负极, 电解液和隔膜四部分组成, 如图1 所示. 其中隔膜作为电池的 "安全屏障", 其核心功能主要为:

- 1) 物理隔离正负极: 使正负极之间有适当的空间, 防止正负极直接接触而导致短路, 保障电池的热稳定性.
- 2) 离子导通与电子阻隔: 通过多孔结构允许锂离子在充放电的过程中自由传输, 同时阻断电子通路, 维持电化学反应效率.

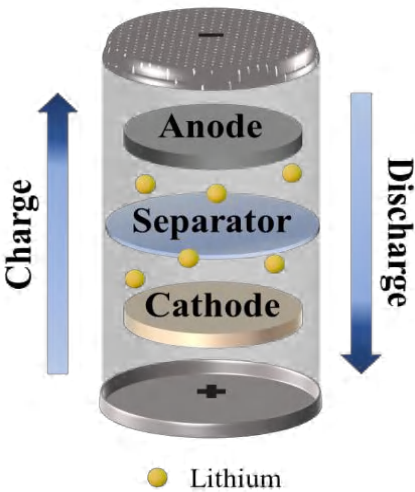


图1 锂离子电池结构示意图
Figure 1. Structure of lithium ion battery

1.2 锂离子电池隔膜的核心性能要求

目前, 商用锂离子电池主要采用聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 聚烯烃微孔隔膜, 但其热稳定性不足导致电池安全风险突出. 聚烯烃材料的熔点较低, 当温度超过熔点时, 隔膜的机械性能迅速恶化并发生收缩, 可能引发正负极接触短路. 此外, 传统隔膜的高孔隙结构虽有利于离子传输, 但在极端条件下难以平衡热稳定性和机械强度, 限制了电池的能量密度与循环寿命.

针对上述挑战, 理想隔膜需满足以下核心性能要求, 如下表1 所示, 以保障电池的安全性, 效率及长期稳定性.

表1 锂离子电池隔膜性能要求
Table 1. Lithium-ion Battery Separator Performance Requirements

性能	项目	要求	作用
理化性能	厚度	16-50μm	保证机械强度和离子传输效率, 避免过薄导致短路或过厚增加内阻 [3]

性能	项目	要求	作用
	孔径	平均<1μm, 且分布均匀	提供足够离子通道, 维持结构稳定性 [4]
	孔隙率	30%-80%	
	吸液率	-	
	化学稳定性	足够的化学稳定性	耐电解液腐蚀 [4]
	穿刺强度	≥400gf	防止锂枝晶刺穿隔膜引发短路 [4]
机械性能	拉伸强度	≥110Mpa	防止使用中因外力导致变形 [4]
	热收缩率	受热条件下的尺寸稳定性≤1%	高温下保持尺寸稳定, 避免正负极接触导致短路 [4]

2 TPU材料特性及优势

2.1 TPU的物理化学特性

热塑性聚氨酯 (TPU) 是一种嵌段共聚物, 其分子结构由软链段和硬链段交替排列构成 [5]. 软链段通过分子链的延展性提供离子电导率, 硬链段则通过氢键形成物理交联点, 提供机械性能和热稳定性. TPU 凭借可调控的链段比例和加工适应性, 采用注塑成型, 熔融挤出, 流延成膜及纤维纺丝等制备工艺, 可将其加工为各类工程构件, 柔性薄膜, 功能纤维及复合材料.

在力学性能方面, TPU 展现出优异的综合性能, 其断裂伸长率可达 500% 以上, 拉伸强度范围可达 35-50MPa, 能有效应对锂离子电池充放电过程中的体积变化. 并且 TPU 还具有优异的耐化学性, 对电解液 (如碳酸酯类) 的耐受性强, 可以减少长期使用中的溶胀现象. 因此, TPU 成为了一种制作锂离子电池隔膜的理想材料.

2.2 TPU隔膜材料的优势

与常见的聚烯烃隔膜相比, TPU 基隔膜由于自身的氨基甲酸酯基, 脲基等极性基团, 使其在电解液兼容性等方面具有显著优势. TPU 隔膜与聚烯烃隔膜的性能对比如表2 所示.

表2 TPU基隔膜与聚烯烃基隔膜对比
Table 2. Comparison of TPU-based and polyolefin-based diaphragms

类别	TPU 基隔膜	聚烯烃基隔膜
热稳定性	高温下抗收缩性好, 结构稳定性强	高温易收缩, 热稳定性较差
电解液亲和性	极性基团提供高润湿性, 无需表面处理	疏水性强, 需表面处理改善浸润性, 初始接触角较大
机械性能	弹性模量高, 抗穿刺性优异, 柔韧性好, 抑制锂枝晶穿透	硬度较高但脆性大, 抗穿刺性较弱, 易被锂枝晶刺穿
低温性能	耐寒性突出, -35℃ 下仍保持弹性和柔韧性	低温下易变硬, PP 在 0℃ 以下脆性显著增加

3 TPU隔膜的制备工艺

3.1 静电纺丝法

静电纺丝是制备纳米纤维隔膜的主流技术, 其核心原理是通过高压电场使聚合物溶液或熔体带电, 克服表面张力形成射流, 经溶剂挥发或熔体冷却固化后

形成超细纤维 [6]. TPU 溶液在高压电场的作用下形成超细纤维, 通过收集形成多孔膜. 此外, 该工艺可通过调整纺丝参数或采用同轴纺丝技术, 可制备多层复合结构, 例如 Gong 等人 [7] 利用高压静电纺丝法进行双针头同时纺丝, 制备了两种不同纤维丝相互缠绕的 EVOH-LiTPU 共纺膜. 结果表明 TPU 的引入增强了隔膜的拉伸强度, 使其拉伸强度从 2.8Mpa 上升至 6.09MPa, 断裂伸长率为 79.26%, 如图2 所示. 还通过其软段与硬段的协同作用提高了隔膜的热稳定性, 使其在高温环境下仍能保持三维网状结构, 减少热收缩导致的安全风险. 另外, TPU 的聚醚段能够有效吸收电解液, 与聚乙烯-乙醇醇锂共纺后, 隔膜的孔隙率和吸液率分别提升至 84% 和 321%, 从而促进锂离子的迁移并降低界面阻抗, 电导率达

4.41×10^{-4} S/cm. 同时, TPU 的化学稳定性扩大了共纺膜的电化学稳定窗口至 5.0V, 进一步提升了电池的高压适用性, 如图3 所示.

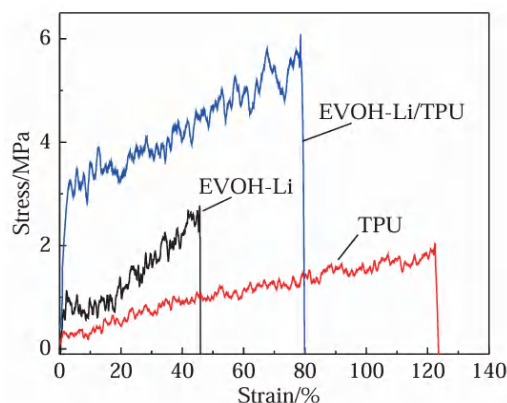


图2 EVOH-Li 隔膜, TPU隔膜及 EVOH-Li-TPU共纺膜的应力-应变曲线 [7]

Figure 2. Stress-strain curves of EVOH-Li separators, TPU separators and EVOH-Li-TPU co-spinning separators [7]

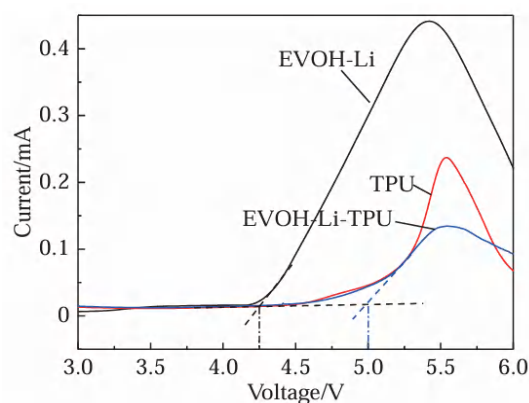


图3 EVOH-Li 隔膜, TPU隔膜及 EVOH-Li-TPU共纺膜的电化学稳定窗口 [7]

Figure 3. Electrochemical stability window of EVOH-Li separators, TPU separators and EVOH-Li-TPU co-spinning separators [7]

Tang 等人 [8] 通过静电纺丝技术制备了聚丙烯腈 (PAN)/热塑性聚氨酯 (TPU)/表面改性硅藻土纳米管 (SHNT) 复合隔膜 (PAN/TPU/SHNT), TPU 的弹性特性显著提高了复合膜的拉伸强度, 并通过其微相分离结构赋予隔膜优异的柔韧性和抗断裂性. 并且 TPU 的引入使复合膜的分解温度提高至 340°C, 通过其软链段的高温弹性行为抑制隔膜在高温 (140–180°C) 下的收缩和卷曲, 从而避免电极接触引发的短路风险. 基于上述分析, TPU 通过其独特的弹性和热响应特性, 有效解决了传统电纺 PAN 膜机械强度低, 高温稳定性差的问题.

3.2 湿法相分离法

湿法相分离法是一种通过溶剂与非溶剂的相互作用制备多孔材料的工艺. 其核心在于利用聚合物溶液在特定条件下的相分离行为, 将聚合物溶解于溶剂中形成均相溶液后, 通过引入非溶剂或改变温度, 诱导溶液分相为聚合物富集相和贫瘠相, 随后去除溶剂并固化, 形成多孔结构.

湿法工艺通过将 TPU 溶解于溶剂, 与非溶剂混合后诱导相分离形成多孔结构. 该方法的优势在于其孔道的高曲折度可以有效抑制枝晶穿透, 并延长电池循环寿命, 同时通过调节成膜条件能够制备厚度可控的薄型隔膜, 从而满足高能量密度需求. Kim 等人 [9] 基于非溶剂诱导相分离 (NIPS) 技术, 制备出可拉伸热塑性聚氨酯隔膜, 研究表明 TPU 因其独特的软硬段结构, 展现出优异的物理化学性能, 其孔径为 $0.4\text{--}1\mu\text{m}$, 接触角 10 秒内从 20.6° 降至 13.39° , 吸收率达到 286% 左右. 此外, 离子电导率为 $5.58\times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$, 循环容量性能良好, 如图, 所示, 隔膜在 $0.2\text{ C--}2\text{ C}$ 倍率下放电容量稳定, 如图5所示. 因此 TPU 可以为可拉伸锂电池提供一种理想解决方案.

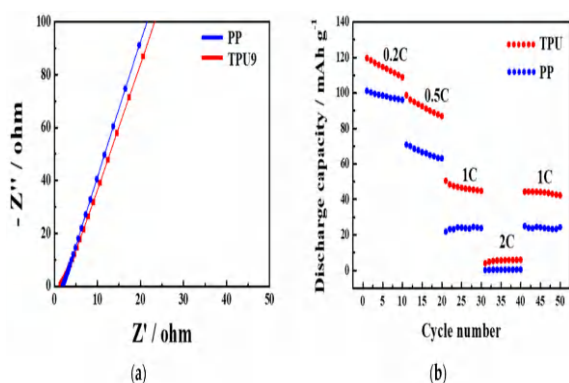


图4 在室温下测量电池 (不锈钢|隔膜|不锈钢) 与制备隔膜的阻抗

Figure 4. Impedance measurement of the cells (stainless steel|separator|stainless steel) with asprepared separators at room temperature

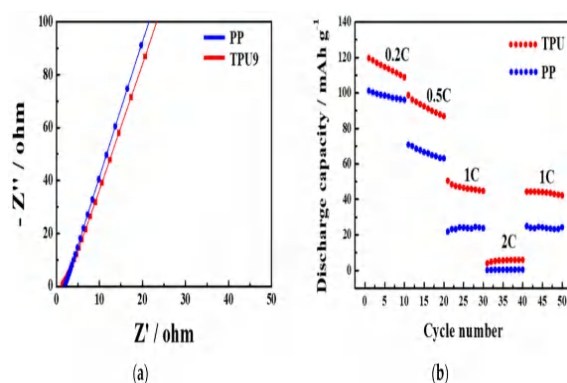


图5 使用制备的 PP 和 TPU 隔膜的锂/钴酸锂电池在不同 C 速率下的容量比较

Figure 5. Comparison between capacities of the Li/LiCoO₂ cells with as-prepared PP and TPU separators at different C-rates

4 结束语

随着锂离子电池在新能源领域的广泛应用, 隔膜作为其核心组件对电池性能与安全性的影响日益凸显. 传统聚烯烃隔膜虽具备良好的机械强度与化学稳定性, 但其热稳定性不足, 电解液浸润性差等问题制约了电池性能的进一步提升. 热塑性聚氨酯 (TPU) 凭借其对电解液的亲和性, 展现出作为隔膜材料的潜力. 研究表明, TPU 基隔膜在高温抗收缩性, 电解液浸润性等方面均优于传统聚烯烃隔膜, 同时通过静电纺丝法与湿法相分离法可制备出具有高孔隙率, 低界面阻抗的复合结构, 有效提升电池的能量密度与安全性. 然而, TPU 隔膜的规模化应用仍需进一步优化材料改性策略与制备工艺. 未来, 随着对 TPU 材料结构与性能关系的深入研究, TPU 隔膜有望为高安全性, 长寿命锂离子电池的开发提供解决方案.

参考文献

- [1] Juanxia He, Lihong Yang, Xingzhe Ruan, et al. Electrospun PVDF-Based Polymers for Lithium-Ion Battery Separators: A Review [J]. Polymers, 2024, 16, 2895.
- [2] 李文俊, 徐航宇, 杨琪, 等. 高能量密度锂电池开发策略 [J]. 储能科学与技术, 2020, 9(02): 448-478.

- [3] 庞瑞雪, 杨斌, 张美云, 等. 新一代芳纶纤维基电池隔膜研究进展及展望 [J]. 中国造纸, 2023, 42 (10): 105-117.
- [4] 郑文丽, 王纯, 卞杨莹, 等. PPTA 锂离子电池隔膜材料研究进展 [J]. 化工新型材料, 2023: 51, 1-5.
- [5] Xing Liu, Kedong Song et al. Electrospun PU@GO separators for advanced lithium-ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 555: 1-6.
- [6] 徐卓言. 导电纤维网络构筑及其外场响应性能研究 [D]. 郑州大学, 2017.
- [7] 巩桂芬, 曹景飞, 邹明贵. 共纺聚乙烯-乙烯醇锂-热塑性聚氨酯锂离子电池隔膜热力学及电化学性能 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(05): 1063-1069.
- [8] Tang, Liping, Wu, et al. Electrospun PAN membranes toughened and strengthened by TPU/SHNT for high-performance lithium-ion batteries. [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 931: 117181.
- [9] Tae Hyung Kim, Min Su Kim, Eun Ji Kim, et al. Highly Stretchable Thermoplastic Polyurethane Separators for Li-Ion Batteries Based on Non-Solvent-Induced Phase Separation Method [J]. Polymers, 2024, 16(3), 357.

References

- [1] Juanxia He, Lihong Yang, Xingzhe Ruan, et al. Electrospun PVDF-Based Polymers for Lithium-Ion Battery Separators: A Review [J]. Polymers, 2024, 16, 2895.
- [2] Li wenbin, Xu Hangyu, Yang Qi, et al. Development strategy of high energy density lithium battery [J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(02): 448-478.
- [3] Pang Ruixue, Yang Bin, Zhang Meiyun, et al Research progress and prospect of new generation aramid fiber-based cell membrane [J]. China Paper, 2023, 42(10): 105-117.
- [4] Zheng Wenli, Wang Chun, Bian Yangying, et al Research Advances in PPTA Lithium-Ion Cell Diaphragm Materials [J]. New Chemical Materials, 2023: 51, 1-5.
- [5] Xing Liu, Kedong Song et al. Electrospun PU@GO separators for advanced lithium-ion batteries [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 555: 1-6.
- [6] Zhuoyan Xu. Research on conductive fibre network construction and its external field response performance [D]. Zhengzhou University, 2017.
- [7] Gong Guifen, Cao Jingfei, Zou Minggui. Thermodynamic and electrochemical properties of co-spun polyethylene-vinyl alcohol lithium-thermoplastic polyurethane lithium-ion battery diaphragms [J]. Journal of Composite Materials, 2020, 37(05): 1063-1069.
- [8] Tang, Liping, Wu, et al. Electrospun PAN membranes toughened and strengthened by TPU/SHNT for high-performance lithium-ion batteries. [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 931: 117181.
- [9] Tae Hyung Kim, Min Su Kim, Eun Ji Kim, et al. Highly Stretchable Thermoplastic Polyurethane Separators for Li-Ion Batteries Based on Non-Solvent-Induced Phase Separation Method [J]. Polymers, 2024, 16(3), 357.