

PEI/PAA 层层自组装改性聚丙烯电池隔膜 的制备及性能研究

田雪凡^{1,2}, 王占宇¹, 王玮², 吴江渝^{1*}

1. 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室 (武汉工程大学, 材料科学与工程学院), 湖北 武汉 430205

2. 材料成形与模具技术全国重点实验室 (华中科技大学, 材料科学与工程学院), 湖北 武汉 430074

DOI:10.61369/ME.2026040025

摘 要 : 针对聚丙烯 (PP) 电池隔膜因润湿性差而影响充放电性能的问题, 本文以聚乙烯亚胺 (PEI) 和聚丙烯酸 (PAA) 为聚电解质, 对经等离子体预处理的 PP 隔膜进行层层自组装改性。采用扫描电镜、红外光谱及充放电循环测试对隔膜进行表征。结果显示: 组装三层聚电解质后, 隔膜对电解液的润湿能力大幅改善, 接触角从原始 PP 的 $80.0 \pm 1.3^\circ$ 降至 $20.9 \pm 1.3^\circ$; 改性隔膜在 1 C 下循环 500 次后容量保持率为 93.3%, 远高于原始 PP 的 71.6%, 证明改性有效提升了电池的循环稳定性。

关 键 词 : PP 隔膜; 润湿性; 等离子体处理; 循环稳定性

Preparation and Performance Study of PEI/PAA Layer-by-layer Self-assembled Modified Polypropylene Battery Separators

Tian Xuefan^{1,2}, Wang Zhanyu¹, Wang Wei², Wu Jiangyu^{1*}

1. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials (School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology), Wuhan, Hubei 430205

2. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology (School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology), Wuhan, Hubei 430074

Abstract : To address the issue of poor charging and discharging performance in polypropylene (PP) battery separators due to poor wettability, this study employed polyethyleneimine (PEI) and polyacrylic acid (PAA) as polyelectrolytes to modify plasma-treated PP separators through layer-by-layer self-assembly. The separators were characterized using scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, and charge-discharge cycling tests. The results show that after assembling three layers of polyelectrolytes, the separator's wetting ability toward the electrolyte was significantly improved, with the contact angle decreasing from $80.0 \pm 1.3^\circ$ for the original PP to $20.9 \pm 1.3^\circ$. After 500 cycles at 1 C, the modified separator exhibited a capacity retention rate of 93.3%, which is significantly higher than the 71.6% of the original PP, demonstrating that the modification effectively enhances the battery's cycling stability.

Keywords : PP separator; wettability; plasma treatment; cyclic stability

引言

隔膜位于锂电池正负极之间, 虽不参与电化学反应, 但可防止短路并为 Li^+ 提供传输路径^[1], 其性能直接影响电池的循环与安全性^[2-4]。而润湿性^[5-6]是评价隔膜性能的重要指标之一。等离子体处理^[7-8]可在隔膜表面引入极性基团 (如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$), 改善 PP 隔膜与电解液的亲和性并使其带负电。PEI 作为聚阳离子电解质^[9-10], 可促进锂盐解离、抑制锂枝晶生长并形成稳定的 SEI 膜, 提高离子电导率^[11]; PAA 使隔膜带负电, 为 Li^+ 提供迁移通道^[12-13]。本文采用 PEI/PAA 通过层层自组装技术对等离子体预处理后的 PP 隔膜进行改性, 结果表明, 改性后隔膜的润湿性更好, 循环稳定性更强, 电池寿命也显著延长。

一、实验部分

(一) 主要材料与试剂

聚丙烯隔膜 (PP, Calgard2400) 及正丁醇 (NBA, AR)

购自国药集团; 聚乙烯亚胺 (PEI, $M_w=70000$) 与聚丙烯酸 (PAA, $M_w=3000$) 来自上海阿拉丁; 电解液为 1M 双三氟甲磺酰亚胺锂 (LITFSI) 溶于体积比 1:1 的 DME/DOL 混合溶剂并含 1% 硝酸锂 (LiNO_3), 苏州多多提供; 磷酸铁锂 (LiFePO_4) 由成

都艾科达供应；2032型纽扣电池壳及直径15.5 mm金属锂片源自深圳科晶智达。

(二) 改性隔膜的准备

分别配置0.2 wt%的PEI和PAA溶液，并用0.1 mol/L的HCl将PEI溶液的pH值调至4。经等离子处理后的隔膜依次浸入PEI溶液8 min、去离子水清洗、浸入PAA溶液8 min、再清洗，得到的改性隔膜命名为PP-C₁。依照前述流程循环操作，并按照2次、3次、4次及5次的涂覆轮次，将对应的改性隔膜依次命名为PP-C₂、PP-C₃、PP-C₄、PP-C₅。待改性隔膜自然风干后，将它们放入真空烘箱中（55℃）干燥24 h。改性隔膜的制备过程如下图1.1所示。

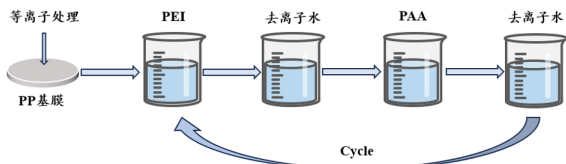


Fig 1.1 Preparation process of PEI/PAA modified PP separator

(三) 隔膜的表征及性能测试

1. 表面形貌及结构表征：

隔膜的表面形貌通过扫描电子显微镜（JSM-5510LV，日本电子光学公司）进行表征，测试电压10 kV。使用红外光谱仪对隔膜表面的化学结构进行表征，扫描波长范围设置为4000–500 cm⁻¹。

2. 电解液润湿性分析：

采用接触角测试仪（DSA100，德国Krüss）测量隔膜上电解液滴的接触角。将DME与DOL按1:1体积比混匀，称量隔膜初始质量后浸入该混合液5分钟，取出迅速擦去表面多余液体再称重，依据公式(1-1)计算其吸液率：

$$\eta = \frac{(A_1 - A)}{A} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中： η 为隔膜的电解液吸液率，%；A为浸入之前隔膜的质量，g；A₁为浸入之后隔膜的质量，g。

3. 充放电循环性能分析：

在氩气手套箱中组装纽扣半电池：锂片 || 含电解液的PP（或PEI/PAA改性PP）隔膜 || 磷酸铁锂电极。采用蓝电Land系统（CT2001A）进行充放电循环测试（1C=170 mA/g，电压2.5~4.2 V）。

二、结果与讨论

(一) 表面形貌及结构

改性前后隔膜的表面形貌如图2.1所示。改性前后隔膜均具有相似的孔结构，PP-C₃（3层）相较于原始PP隔膜无明显变化；但随着自组装层数增加（如PP-C₅），隔膜表面出现明显的混合物并堵塞孔隙。这归因于PEI与PAA沉积量随层数增加而累积，最终形成致密混合物层。

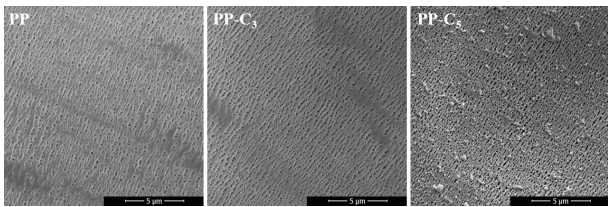


Fig 2.1 SEM images of the original and modified PP separators

改性前后隔膜的红外光谱如图2.2所示。改性后出现新特征峰：1700 cm⁻¹（C=O）、1550 cm⁻¹（N-H）、3500–3300 cm⁻¹（宽N-H）及3400–2500 cm⁻¹（宽O-H），且峰强度随自组装层数增加而增强。这表明PEI与PAA可通过静电吸附及相互作用有效沉积于等离子体处理后的PP隔膜表面。

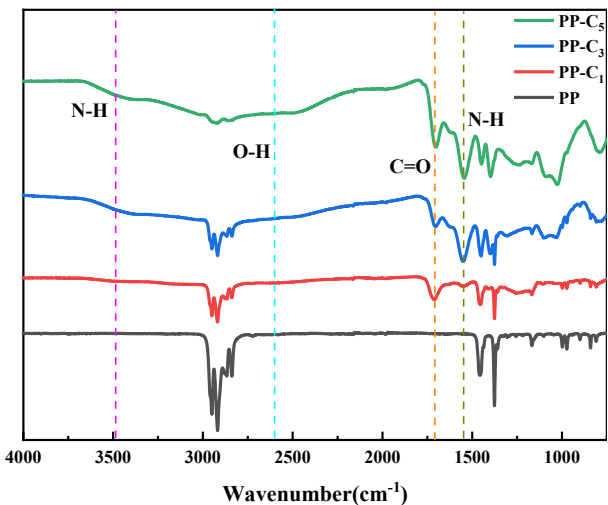


Fig 2.2 FTIR spectra of the original and modified PP separators

(二) 润湿性分析

电解液润湿性是影响隔膜电化学性能的关键参数，可通过吸液率和接触角表征，改性前后隔膜的相应结果如图2.3所示。随自组装层数增加，隔膜的吸液率和接触角均先升后降。原始PP隔膜的吸液率和接触角分别为80.7±1.0%和67.1±1.2°；PP-C₃最优，达142.4±4.0%和20.9±1.3°；PP-C₅则降至135.1±4.2%和29.6±1.0°。表明PEI/PAA改性因极性增强显著改善润湿性，但层数过多会导致堆积致密、孔隙堵塞，润湿性下降，与SEM结果一致。故选用性能最佳的PP-C₃进行后续实验。

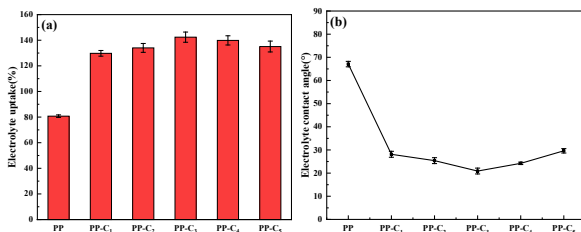


Fig 2.3 (a) Electrolyte uptake and (b) Electrolyte contact angle of the original and modified PP separators

(三) 循环性能分析

通过充放电测试研究PEI和PAA改性后对电池循环的影响，本实验将原始PP隔膜和PP-C₃隔膜分别组装成半电池进行恒定倍率（1C）的充放电循环测试，如图2.4所示。在循环初

期(25次以内)PP-C₃隔膜所组装的电池的放电比容量(108.7 mAh · g⁻¹)要低于原始PP隔膜,但在活化过程之后,改性之后的PP-C₃隔膜的放电容量都要优于原始PP隔膜。当循环达到500圈时容量保持率相差进一步增大,改性隔膜PP-C₃的容量保持率为93.3%,然而原始PP隔膜的容量保持率仅剩71.6%。这归因于PEI/PAA改性可改善润湿性并促进Li⁺解离,减少锂枝晶形成及其对隔膜的破坏,从而提升循环与安全性能。而且从图2.4可以看出PP-C₃隔膜的库伦效率波动更小、曲线更平稳,表明界面稳定性更优、容量损耗更低,进一步证明循环性能得到提升。

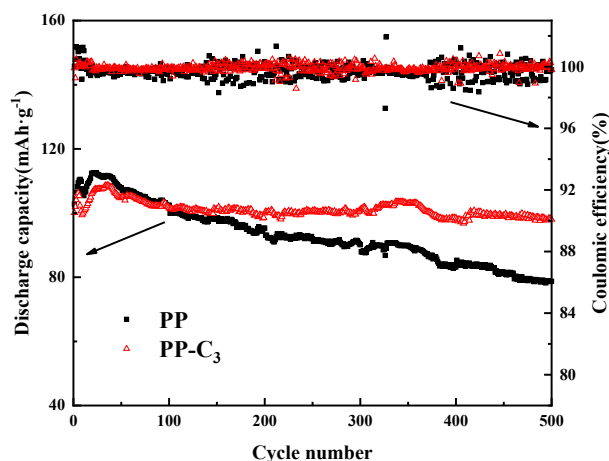


Fig. 2.4 The cyclic performance and the coulombic efficiency of the lithium-ion half cells with the original and PP-C₃ PP separators

三、结论

采用PEI/PAA对等离子体预处理后的PP隔膜进行改性,PP-C₃(3层)性能最佳,润湿性最优。采用改性隔膜组装的磷酸铁锂半电池,经1 C循环500次,改性隔膜容量保持率达93.3%(原PP仅71.6%),Li⁺传输加快、极化减弱,利于提升电池寿命与安全性。

参考文献

- [1]Ju Y, Kim B, Youn B, et al. Towards dendrite-free lithium-ion batteries: A comprehensive review of functional separator technologies[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 127: 116957.
- [2]Wang Y, Zhuang W, Bian H, et al. Lithium-ion battery separator using inorganic materials: A mini review[J]. Journal of Power Sources, 2025, 643: 237015.
- [3]Tong B, Li X. Towards separator safety of lithium-ion batteries: a review[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2024, 8(2): 309-340.
- [4]Ding Y, Jiang Y, Zeng C, et al. Recent progress of advanced separators for Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59(27): 12154-12176.
- [5]Liu Y, Li C Y, Li C, Lang Z Y, et al. Highly thermally stable, highly electrolyte-wettable hydroxyapatite/cellulose nanofiber hybrid separators for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6: 2862-3871.
- [6]Yu Y, Cheng Z, Tian Z, et al. Roll-to-roll scalable manufacturing of nanoporous separators for high-safety lithium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2026, 20(9).
- [7]Zhu X, Lu T, Guan X, et al. Atmospheric pressure plasma surface treatment to enhance interfacial insulation and water resistance of PP/SIR composite insulation[J]. Applied Surface Science, 2026, 717: 164790.
- [8]Cao S, He X, Chen M, et al. A CF₄ plasma functionalized polypropylene separator for dendrite-free lithium metal anodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(14): 7545-7555.
- [9]Su Z, Zhao G, Dou W. Preparing high chroma colored silica nanoparticles based on layer-by-layer self-assembled technique[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022, 101(3):562-570.
- [10]Liang T, Wang Z, Nie H, et al. PES-C nanofiber separator grafting with polyethyleneimine for enhancing the ionic transport property in lithium-ion batteries[J]. Materials Letters, 2025, 394: 138663.
- [11]Guo X, Lu Y, Fu D, et al. Ultrahigh ionic conductivity and alkaline tolerance of poly(amidoxime)-based hydrogel for high performance piezoresistive sensor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022.
- [12]Wang Z, Ouyang L, Li H, et al. Layer - by - layer assembly of strong thin films with high lithium-ion conductance for batteries and beyond[J]. Small, 2021, 17(32): 2100954.
- [13]Wang Y, Chen H, Yu F, et al. Oxygen self-doping pyrolyzed polyacrylic acid as sulfur host with physical/chemical adsorption dual function for lithium-sulfur batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(7).