

大气压等离子体射流改性聚乙烯隔膜提高亲水性研究

李牧洋, 谢竞成, 周国平, 万薇薇, 黎华敏

(国能南京电力试验研究有限公司, 江苏 南京 210000)

摘要: 聚乙烯作为锂电池隔膜的首选材料, 其亲水性直接决定了电解液离子传输效率和电池的界面稳定性。为了提高聚乙烯隔膜的亲水性, 本文以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷为反应媒质, 采用大气压等离子体射流对其活化后改性隔膜表面。通过实验研究了改性时间和改性距离对隔膜表面亲水性的影响规律, 进而获得最优改性条件和效果。通过扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱仪对隔膜的表面形貌和化学结构能进行表征, 分析等离子体改性对隔膜表面微观物化特性的影响, 进而分析其性能提升的机制。结果表明: 隔膜亲水性随改性时间和改性距离的增加均呈先提升后降低趋势, 在改性时间为 6 min、改性距离为 20 mm 时效果最优, 隔膜的水接触角接近 0°, 达到超亲水效果。改性后隔膜趋于变硬而脆, 热收缩率减小了 51%。等离子体射流在隔膜表面引入 -NH₃⁺ 亲水性基团, 并通过刻蚀、交联、聚合、沉积等作用在材料表面形成较大孔隙的纳米硅氧薄膜, 实现了隔膜表面亲水性与抗热收缩性能的显著提升。

关键词: 大气压等离子体射流; 表面改性; 聚乙烯隔膜; 超亲水

Study on hydrophilicity of polyethylene separator improved by atmospheric pressure plasma jet modification

LI MUYANG, XIE JINGCHENG, ZHOU GUOPING, WAN WEIWEI, LI HUAMIN

(Guoneng Nanjing Electric Power Test and Research Co., Ltd., Nanjing 210000, China)

Abstract: Polyethylene is the preferred material for lithium battery separators, its hydrophilicity directly determines the electrolyte ion transmission efficiency and the interface stability of battery. To improve the hydrophilicity of polyethylene separator, we employed atmospheric pressure plasma jet treatment using 3-aminopropyltriethoxysilane as a reaction medium to activate and modify the separator surface. The effects of treatment time and treatment distance on the hydrophilicity of the separator surface were studied by experiments, and the optimal treatment conditions and effects were obtained. The surface morphology and chemical structure of the separator were characterized using scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy to analyze the effect of plasma treatment on its micro-physical and chemical properties, thereby analyzing the mechanism of its performance improvement. The results show that with the increase of treatment time and distance, the hydrophilicity of the separator increases at first and then decreases. The optimal performance is achieved at a treatment time of 6 min and a treatment distance of 20 mm, where the water contact angle of the modified separator approaches 0°, achieving super-hydrophilic effect. After treatment, the separator tends to be hard and brittle, and its thermal shrinkage rate decreases by 51%. The plasma jet introduces -NH₃⁺ hydrophilic groups onto the separator surface, and through etching, cross-linking, polymerization, and deposition, a nano-silicon oxide film with larger pores is formed on the material surface, which significantly enhance the surface hydrophilicity and thermal shrinkage resistance of separator.

Key words: atmospheric pressure plasma jet; surface modification; polyethylene separator; super-hydrophilicity

0 引言

聚乙烯(PE)因具有低成本、耐化学腐蚀性强和绝缘强度高特点, 是目前制作锂电池隔膜的首选材料。但 PE 作为一种非极性聚合物材料, 其表面亲水性差, 导致锂离子电池中间产物在隔膜中的穿梭受到抑制^[1-5]。同时, 由于其表面孔隙率低、热稳定

性差, 导致电池内的电解液无法均匀渗透到隔膜内部, 无法满足电池的平稳、高效、安全运行需求。另外, 锂电池在大功率充放电过程中会出现明显的发热现象, 因此隔膜的抗热收缩特性对电池的安全可靠运行至关重要。相关研究表明, 对 PE 隔膜材料进行改性, 提高表面亲水性, 能够增强电解液渗透性和离子的传导速度, 有效提高电池整体性能^[6-11]。

基金项目: 国能集团电研公司科技项目(DY2024FK104)。

已有研究学者通过化学气相沉积(CVD)、离子

注入、表面修饰和低温等离子体表面改性等方法改性PE隔膜,其中低温等离子体表面改性技术因具有环境友好、成本低、效率高等优点,得到了广泛关注^[12-15]。在各种常见的等离子体产生方式中,大气压低温等离子体射流(APPJ)具有高活性、反应温和、无污染和可控性强等特点,并且可以在开放环境中与材料表面相互作用,如应用于改性PE、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等低耐热性薄膜材料的表面具有独特的优势^[16-18]。YAN L X等^[19]利用二氧化硅纳米颗粒涂层改性PP隔膜,改性后的水接触角(WCA)由未改性的107.4°降低至41°,热收缩率由未改性的14.1%降至8.3%。WANG R X等^[20]利用Ar等离子体射流对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)表面进行改性,通过提高表面粗糙度和引入极性基团实现表面亲水改性,WCA由69°降低到27°。A V DEYNSE等^[21]通过在Ar中混入不同浓度的水蒸气以提高低温等离子体活性,通过在PE表面引入C-O、C=O、O-C-O、O-C=O等极性基团,将其WCA由53.5°降低到35.6°。然而,由于极性基团不稳定,在空气中会自动发生极性翻转,导致这些方法所提升的亲水性通常几个小时就会发生退化,抗老化性能较差。3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)因支链上具有亲水性基团,且具备良好的抗老化性能,可作为主要媒质用来沉积亲水性薄膜,使薄膜具备良好的抗老化性能。LIN Y C等^[22]利用APTES为媒质产生等离子体射流,通过改变改性时间,在不锈钢材料表面沉积出WCA为20°的亲水薄膜。尽管等离子体亲水性薄膜沉积可行性已被证实,但在PE隔膜材料表面实现亲水性薄膜沉积的同时,改善耐热性能的相关研究较少,等离子体沉积改性后隔膜表面亲水性、机械强度和耐热性等综合性能和改性参数之间的关系尚不清楚,如何进一步提高亲水改性效果仍有待研究。因此,有必要对等离子体在PE材料上沉积薄膜的方法、效果及相关机制进行研究。

本文以APTES作为媒质,采用APPJ技术对PE隔膜进行亲水改性。研究不同改性距离、改性时间对PE隔膜表面亲水性能的影响规律,得到最优改性条件。通过WCA测试、机械强度测试和热收缩率测试分析其综合性能变化,利用X射线光电子能谱分析(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)观察等手段研究改性前后PE隔膜表面的物理化学特性变化,揭示

等离子体改性提高PE表面性能的机制。

1 实验

1.1 实验平台

使用APPJ改性PE隔膜的实验平台如图1所示,由气路、APPJ反应器、纳秒脉冲电源和放电特性诊断系统组成。APTES作为亲水前驱物,通过辅助气道鼓泡并与主气道中的Ar(纯度为99.9%)混合后进入APPJ反应器。APPJ反应器由石英管(内径为2 mm,外径为4 mm)、高压电极和接地电极组成。使用中空钢管作为高压电极,其尖端距离石英管喷嘴40 mm,Ar/APTES混合气体由高压电极内部进入放电区域。接地电极由铜片制成,距离石英管喷嘴10 mm。

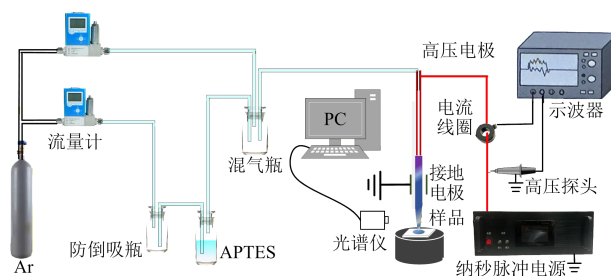


图1 APPJ改性PE隔膜实验平台示意图

Fig.1 Schematic diagram of APPJ modified PE experimental platform

放电电压和电流分别由高压探头(型号为Tektronix P6139A)和电流线圈(Pearson 4100型)测得,通过示波器(Tektronix TDS-3054c型)进行数据采集。采用光纤光谱仪(Ocean Optics HR4000CG型)测量发射光谱,探头距离等离子体羽30 mm。经过前期预实验,调节电源和气流运行参数,以获得稳定的放电和亲水膜沉积效果。电源参数确定如下:电压幅值为11 kV、重复频率为5 kHz、脉冲宽度为800 ns、上升沿和下降沿持续时间为100 ns。APTES载气流速为18 mL/min,总气体流速为1 000 mL/min。

典型电压及电流波形如图2所示。从图2可以看出,放电并未发生在脉冲上升沿阶段而是在平顶过程。根据气体击穿理论,放电的发生需要电子在电场作用下获得能量,并通过碰撞电离引发雪崩击穿。在电压脉冲上升沿阶段,未能在气隙积累足够多的高能电子,不具备有效击穿条件。达到11 kV后,电子继续发生碰撞电离,当气隙中积累足够的电子,电场强度才能克服气体分子的绝缘性,引发

电子雪崩,进而发生放电^[23]。当放电发生后,气体被电离形成等离子体,等离子体电导率高,相当于在电极间形成了一个低阻抗通路,导致外加电压迅速“被拉低”^[24]。

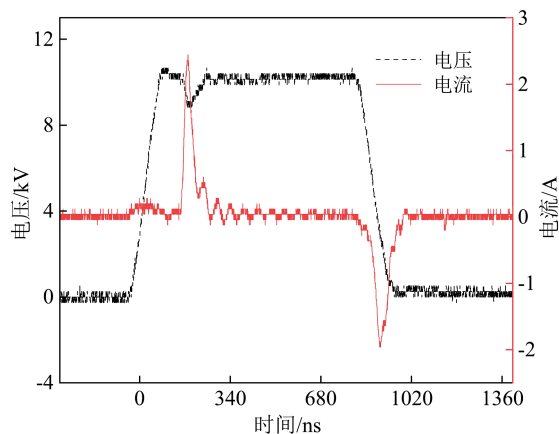


图2 典型电压及电流波形

Fig.2 Typical voltage and current waveforms

1.2 性能测试

PE由云南恩捷新材料股份有限公司生产,厚度为20 μm 。实验前将其裁剪成尺寸为5 cm×5 cm的矩形样片,用无水乙醇擦拭,然后用去离子水超声清洗5 min。为了表征改性效果,对改性前后PE隔膜的WCA、机械强度和热收缩率进行测试。使用水滴角测试仪(ZJ-CAZ 2型,深圳市致佳仪器设备有限公司)测量WCA,将1 μL 水滴滴在样品表面,取5个等间距位置测量,对每个位置进行3次测量以减小测量误差。将改性后的样品放置在大气压干燥室温条件下,每隔24 h进行WCA测试以评价其亲水性能。使用纸张测量法测量PE隔膜的热收缩率,将等离子体改性前后的PE隔膜裁剪成尺寸为2 cm×2 cm的矩形样品,放在恒温烘箱中在130℃下烘焙1 h后进行测量。根据GB/T 12914—2018,使用精度为 $\pm 0.01\%$ 的电子拉伸试验机(CMT6103型,深圳泰欣荣科技有限公司)进行拉伸测试,记录应力-应变曲线,样品尺寸为50 mm×10 mm。为了分析材料性能变化的机制,对材料表面微观物化特性进行表征。通过高分辨率热场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, ZEISS Ultra 55型)观测改性前后PE表面的微观形貌。用X射线光电子能谱仪(XPS, Kratos AXIS-ULTRA DLD型)检测表面化学组成的变化,通过单色Al $K\alpha$ (1486.6 eV) X射线获得分辨率为0.05 eV的光电子谱线。利用XPSPEAK 41软件将光谱线与284.8 eV处的C1s光谱线作为参考线进行

分峰拟合。

2 结果与分析

2.1 亲水性能

APPJ改性距离决定了等离子体传输到材料表面的反应性颗粒的数量,对沉积薄膜的性质具有显著的影响^[21]。图3是改性时间为6 min时,PE隔膜表面亲水性能与改性距离之间的关系。从图3可以看出,改性后PE亲水性显著提升,由未改性时的100°憎水表面转变为亲水表面。改性距离为5 mm时WCA为84.7°,亲水性提升效果不显著,这可能由于改性距离较近,气体到达材料基体表面时流速较高,导致活性粒子在表面驻留时间短,表面沉积聚合反应不充分^[24]。随着改性距离的增加,WCA先减小后增大,其中改性距离为20 mm时,可达到WCA接近0°的超亲水效果(通常情况下润湿角度低于10°可认定为超亲水效果)。由于水滴完全润湿表面,WCA接近0°,达到检测极限,因此测试结果无误差。当改性距离继续增加到25 mm时,亲水性能相对变差。这是由于改性距离过远,射流体羽中活性粒子与周围环境空气的碰撞损失能量导致作用在材料基体表面的粒子活性不足,改性效果变差^[25]。

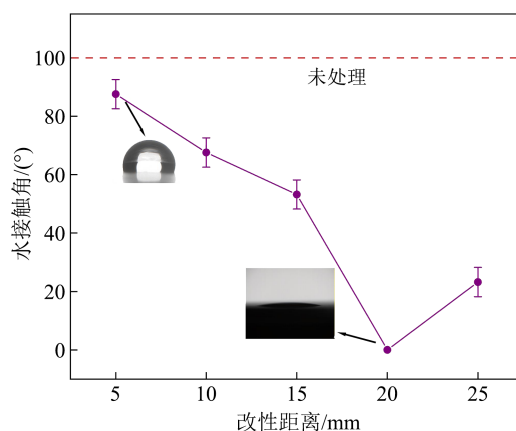


图3 WCA随改性距离的变化

Fig.3 Change in WCA with processing distance

在改性距离为20 mm时,PE隔膜表面WCA随改性时间的变化如图4所示。从图4可以看出,随着改性时间的增加,WCA呈现先减小后增大的趋势。在改性时间为6 min时,隔膜的WCA由100°下降至0°。进一步延长改性时间导致改性效果变差,这是由于过长的改性时间会对表面结构产生破坏^[20]。

图5给出了改性距离为20 mm、改性时间为6

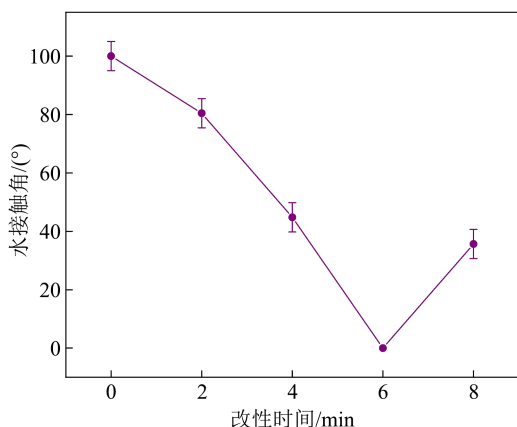


图4 WCA随改性时间的变化

Fig.4 Change in WCA with processing time

min时改性PE的抗老化性能。从图5可以看出,样品在放置1天内仍能保持超亲水效果。第2天开始出现老化,WCA逐渐增大,并在第7天水接触角稳定至20.3°。该结果表明,本文改性方法相较于等离子体直接活化能够获得更好的抗老化性能。这可能是由于等离子体改性过程中产生的亲水性官能团可有效地交联聚合在隔膜表面,抑制其向材料本体迁移,从而保持较为持久的亲水性^[26]。

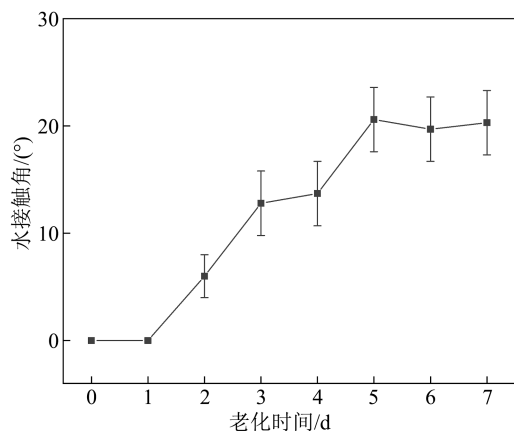


图5 WCA随老化时间的变化

Fig.5 Change in WCA with aging time

综上所述,在改性距离为20 mm、改性时间为6 min的条件下,PE隔膜可获得最佳改性效果。因此,后续PE隔膜的改性均采用该优化条件。

2.2 力学性能

锂电池在工作过程中,电池隔膜需要承受充放电过程中形成的分支晶体的缠绕、组装和穿刺等作用力。改性前后PE隔膜的应力-应变曲线如图6所示。从图6可以看出,未改性的PE隔膜拉伸强度为32.52 MPa,经过等离子体改性后,改性PE隔膜的拉伸强度和应变略有降低。这是因为等离子体打开

了PE隔膜表面原有的化学结构,经过交联、沉积聚合了一层纳米薄膜,使得隔膜表面变得硬而脆,改变了PE隔膜本身的力学性能。

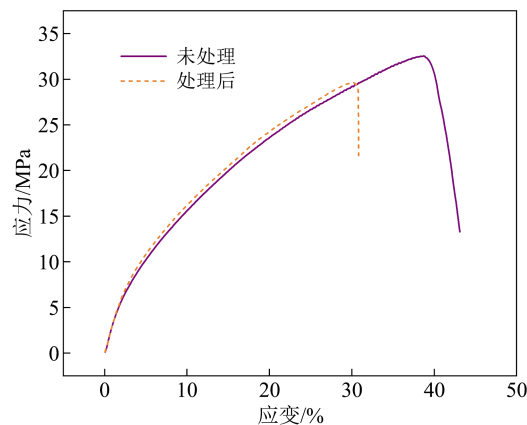
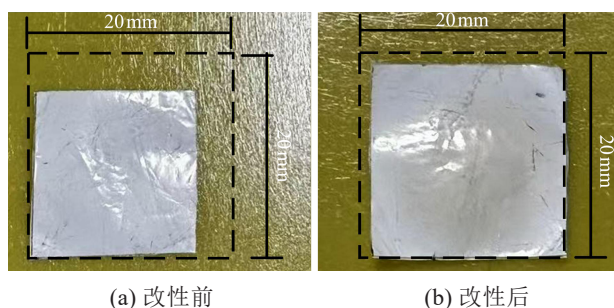


图6 PE隔膜改性前后的应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of PE separator before and after modification

2.3 热收缩率

锂电池在大功率充放电过程中会出现明显的发热现象,因此隔膜的抗热收缩特性对于锂电池的安全性至关重要。图7是经过烘箱加热(130°C/1 h)改性前后的PE隔膜照片。



(a) 改性前 (b) 改性后

图7 PE隔膜改性前后热收缩照片

Fig.7 Thermal shrinkage photos of PE separator before and after modification

从图7可以看出,改性前的PE隔膜出现了明显的收缩,热收缩率达到20%,经过最优条件改性的PE隔膜热收缩率降至9.8%,减小了51%。上述结果表明,Ar/APTES等离子体改性能够显著增强隔膜的热稳定性。这是因为改性隔膜表面引入了 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 纳米结构,在高温下提供隔膜有效的支撑保护,从而提升了耐热性能^[12]。此外,结合图6力学性能测试结果可知,经过等离子体改性后的隔膜表面形成了纳米薄膜,使得PE材料变硬,也有效抑制其在高温条件下的收缩。

2.4 表面物化特性

图8是PE隔膜改性前后的表面SEM图。从图8可以看出,未改性的PE隔膜纤维基体为细丝状,且有大量微小细孔;经过等离子体改性后,PE隔膜表面形貌发生了显著变化,原先呈细丝状分布的纤

维结构转变为纵横交错的三维网状结构,原有的纳米量级微小孔隙在等离子体作用下显著扩大,形成了百纳米量级的孔隙结构。这是由于在气流和电场的作用下,APPJ中的活性粒子(如O^{*}、Ar^{*}、N₂^{*})对PE隔膜表面产生高能轰击,破坏其表面化学键(如C-H、C-C键)与纤维基体的孔隙结构。与此同时,经过活化的APTES媒质碎片穿透表面进入纤维内部,所引入的含硅碎片和氨基基团与PE材料发生接枝、交联和沉积反应,在纤维表面生成了含Si-O_x骨架的交联纳米薄膜,进而改变其物理形貌^[27]。这对于提高隔膜亲水性及锂电池中间产物的穿梭性能发挥了重要作用,其相关机制将在下文进一步探讨。

为了研究表面化学成分的变化,本文对改性前后的PE隔膜进行了XPS测试。图9给出了XPS全谱扫描及Si、N元素分峰拟合结果,表1给出了改性前后PE隔膜表面Si元素化学键比例的变化。未改性PE表面主要由C元素、O元素以及少量的Si元素组成,3种元素占比分别为92.1%、5.1%、1.4%。其中C和O元素来源于PE, Si元素可能来源于生产加工空气中漂浮的硅基颗粒或者工业生产中添加的有机硅类润滑剂^[28]。

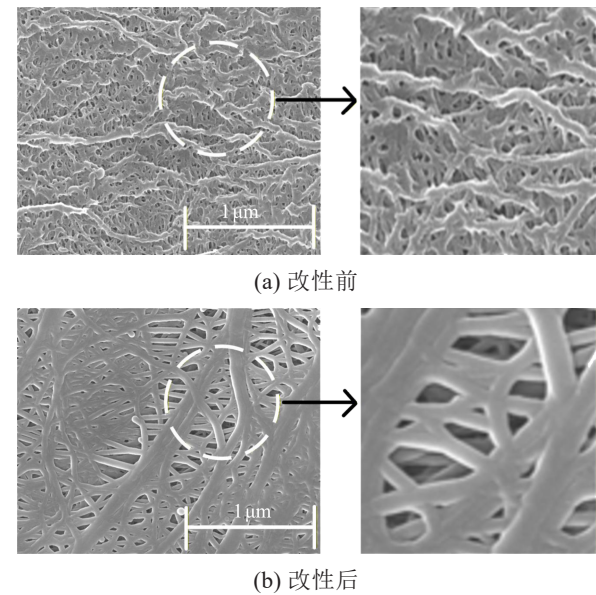


图8 PE隔膜改性前后的SEM图像
Fig.8 SEM images of PE separator before and after modification

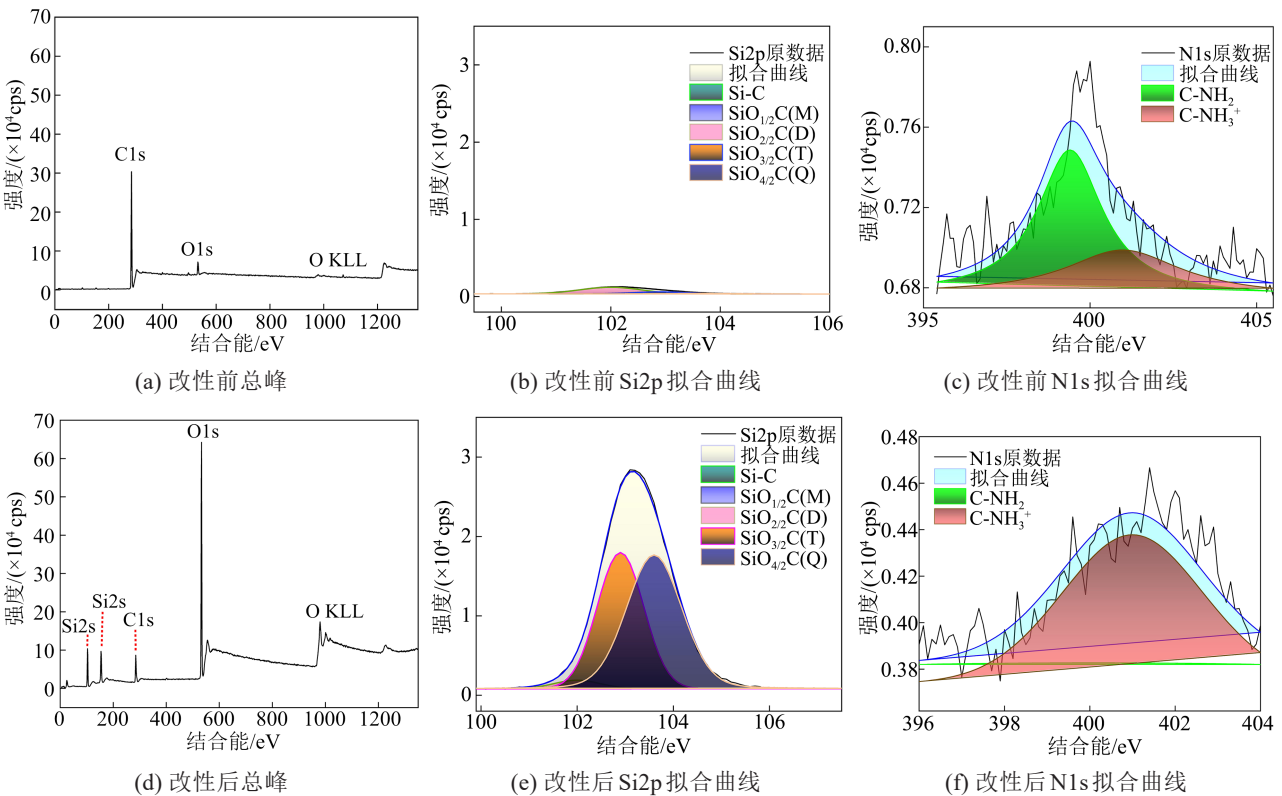


图9 XPS全谱扫描及Si、N元素分峰拟合结果
Fig.9 XPS full spectrum scanning and Si and N element peak fitting results

表1 改性前后PE隔膜表面Si元素化学键比例
Table 1 Chemical bond ratio of Si element on the surface of PE separator before and after modification

含量占比	Si2p	Si-C	SiO _{1/2} C (M)	SiO _{2/2} C (D)	SiO _{3/2} C (T)	SiO _{4/2} C (Q)
未改性	1.4%	0	0	72.1%	19.4%	7.9%
改性后	24.3%	0	0	2.8%	43.4%	53.8%

从图9和表1可以看出,等离子体改性后PE表面C元素含量下降,O元素和Si元素含量上升。结合图8表面物理形貌结果可知,PE表面沉积含有Si-O_x骨架的薄膜,覆盖了PE原有表面。Si元素分峰结果表明,Ar/APTES等离子体改性后,PE表面Si-O₄(103.6 eV)峰和Si-O₃(102.9 eV)峰占主导地位,占比分别达到53.8%和43.4%。键合Si原子(从Si-O₂到Si-O₄)的O原子增多,这说明等离子体促使APTES分子碎片之间的聚合,作用在PE表面可以沉积出高度交联的含Si薄膜。N元素分峰结果表明,未改性的PE表面C-NH₂(399.4 eV)峰占主要地位,含量占比为64.2%,C-NH₃⁺(401 eV)含量占比为35.8%,经过射流等离子体改性后,PE表面C-NH₃⁺(401 eV)峰占主导地位,含量占比为81.8%。在材料表面引入-NH₃⁺等亲水性基团的同时界面中的氢键含量增多,加强了交联聚合薄膜与纤维基体之间的结合强度^[29],使得材料表面变硬,因此拉伸强度和断裂伸长率略有降低。

3 讨论

上述研究结果表明,Ar/APTES等离子体射流能够改变PE隔膜表面物理形貌和化学成分,从而实现亲水性能的提升,这与等离子体内部活性粒子的产生及材料表面反应过程直接相关。本节将结合Ar/APTES等离子体反应过程讨论PE隔膜亲水性能提升的机制。

将Ar通入放电空间,在电场作用下发生放电,产生高能活性粒子,得到发射光谱诊断结果如图10所示。从图10可以看出,产生的激发态活性粒子主要由N₂峰(337.1、357.6、380.5 nm)、Ar峰(696.5~852.1 nm)和O峰(777.4 nm和844.6 nm)组成。

自由电子在纳秒脉冲的驱动下,被激发为高能电子(e^{*}),e^{*}激发Ar工作气体和环境空气,通过分子解离、碰撞电离、潘宁电离等反应产生大量的活性粒子,例如激发态Ar^{*}、N₂^{*}、O^{*}和亚稳态Ar_m粒子的产生过程如式(1)~(5)所示^[30]。

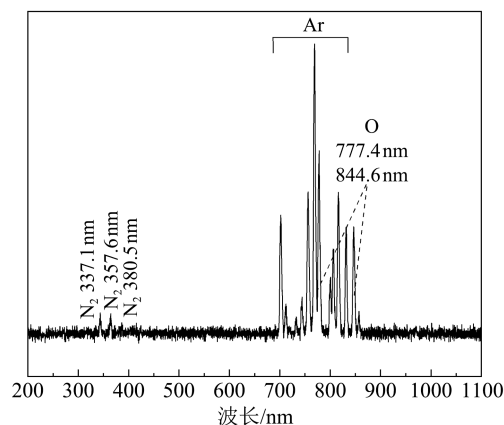
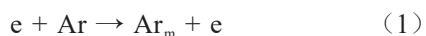
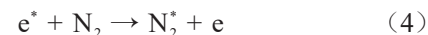
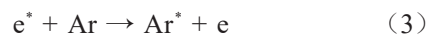
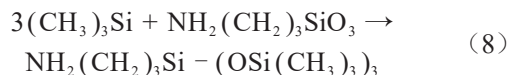
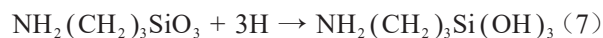
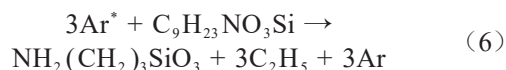


图10 Ar/APTES射流发射光谱
Fig.10 Jet emission spectra of Ar/APTES



由式(1)~(5)可知,在放电过程中产生了大量激发态Ar^{*}、N₂^{*}、O^{*}和O等高能粒子,这些粒子具有足够的能量破坏APTES分子中的化学键,从而产生活性碎片。APTES中C-O和C-C键的解离能分别为4.45 eV和4.95 eV。APTES中的乙氧基很容易被水分子破坏,发生水解反应生成硅醇基团和乙醇分子^[31]。APTES在高能电子和激发态Ar^{*}的作用下解离成NH₂(CH₂)₃SiO₃和C₂H₅片段,其原因是等离子体中产生的活性粒子促进了化学键的裂解^[32]。此外,APTES碎片分子会与H发生复合解吸反应,形成NH₂(CH₂)₃Si(OH)₃、NH₂(CH₂)₃Si-(OSi(CH₃)₃)₃,如式(6)~(8)所示^[33-34]。这是因为高极性NH₂基团中的N原子具有孤对电子,而硅氧烷键中的O原子具有高亲核性。值得注意的是,无论是在等离子体中还是在材料表面,APTES反应过程都是非常复杂的。为了解释薄膜沉积相关的关键反应步骤,结合本文的XPS和FTIR结果以及文献报道进行反应推断。



在气流的驱动下,这些活性粒子和APTES碎片被吹离放电空间,形成等离子体射流羽,作用在PE隔膜表面。当等离子体与PE隔膜表面相互作用时,等离子体中的高能活性粒子轰击材料表面,打开PE表面的化学键(如C-C、C-H、C-O)等。活化的APTES碎片在材料表面上接枝取代原本断裂的化学键,并进一步发生聚合反应形成Si-O_x骨

架^[35-36]。与此同时,空气中的 O_2 断裂所产生的 O^* 原子与Si原子结合,形成稳定的Si-O键,促进材料表面交联、接枝、聚合等反应过程,最终在PE隔膜表面形成高度交联的含Si薄膜。

图8和图9表明,PE隔膜表面亲水性能的提升与Ar/APTES等离子体射流改变了材料表面的物理形貌和化学特性密切相关。一方面,在射流的作用下,APTES分子断裂、重组,与基底材料发生交联聚合反应,从而沉积出如图8所示的孔隙增大的纤维网状结构。根据Wenzel润湿理论,孔隙变大可以有效增加水滴与材料之间的接触面积,同时较大的孔隙结构可以增强毛细吸附效应,加速水分子进入隔膜基体的扩散与渗透过程,从而使得亲水性能提高^[37]。另一方面,Ar/APTES等离子体射流改变了材料表面的化学特性。等离子体体羽中的活性粒子和APTES碎片作用在材料表面,引入了 $-NH_3^+$ 高极性基团,含量占比为81.8%。这些基团能够与水分子产生氢键作用或静电作用,进而提高了表面亲水性。综上,Ar/APTES等离子体射流改性PE隔膜,通过改变表面物理形貌和化学特性,两者共同作用实现了材料表面超亲水改性。

4 结论

本文通过纳秒脉冲电源激励Ar/APTES等离子体射流对PE隔膜材料进行改性,通过改变改性时间、改性距离等运行条件参数,实现超亲水改性,得到如下主要结论:

(1)在Ar/APTES等离子体射流改性PE隔膜时,亲水改性效果随改性距离和改性时间增加均呈先增大后减小的变化规律,当改性距离为20 mm、改性时间6 min时,可以达到最优超亲水效果。

(2)亲水改性效果具有良好的时间稳定性,可在1天内保持超亲水,7天内水接触角稳定在 20.3° 。改性后隔膜趋于变硬而脆,热收缩率减小51%。

(3)Ar/APTES等离子体射流可以在隔膜表面引入 $-NH_3^+$ 等亲水性基团,并通过刻蚀、交联、聚合、沉积等作用使得表面形成百纳米量级的孔隙结构,实现了隔膜表面亲水性的显著提升。

参考文献 References

[1] 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[J].复合材料学报,2024,42(8):1-15.
ZHAO Xincheng, LEI Xiping, XIAO Wantong, et al. Research progress on polyolefin based lithium-ion battery membranes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 42(8): 1-15.

[2] 唐成玉,何宇,李琳,等.静电纺丝法制备PAN/SIS复合型锂离子

电池隔膜的研究[J].绝缘材料,2021,54(2):75-79.
TANG Chengyu, HE Yu, LI Lin, et al. Preparation of PAN/SIS composite lithium ion battery membrane by electrospinning[J]. Insulating Materials, 2021, 54(2): 75-79.

[3] 王健,徐姚梦丽,杨清,等.绝缘木浆打浆特性及其对铝电解电容器隔膜性能影响的研究[J].绝缘材料,2025,58(7):73-78.
WANG Jian, XU Yaomengli, YANG Qing, et al. Research on beating characteristics of insulating wood pulp and its effect on properties of aluminium electrolytic capacitor separator[J]. Insulating Materials, 2025, 58(7): 73-78.

[4] 李忠磊,赵帅,殷一凡,等.基于化学接枝改性的聚丙烯电缆绝缘性能强化方法研究进展及展望[J].绝缘材料,2025,58(3):1-14.
LI Zhonglei, ZHAO Shuai, YIN Yifan, et al. Research progress and prospects on performance enhancement of polypropylene cable insulation based on chemical grafting modification[J]. Insulating Materials, 2025, 58(3): 1-14.

[5] 梁幸幸,杨帆,杨颖.静电纺丝制备锂电池隔膜研究进展[J].绝缘材料,2018,51(11):7-13.
LIANG Xingxing, YANG Fan, YANG Ying. Research progress in preparation of lithium ion battery separator by electrospinning[J]. Insulating Materials, 2018, 51(11): 7-13.

[6] 杜潇丹,肖萌,宋玉宁,等.基于辐照交联改性的电容器用聚丙烯薄膜介电性能[J].高电压技术,2024,50(10):4601-4610.
DU Xiaodan, XIAO Meng, SONG Yuning, et al. Dielectric properties of polypropylene film for capacitor based on irradiation crosslinking modification[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(10): 4601-4610.

[7] 江纬,林宇,曾令兴,等.锂电池隔膜的性能参数与测试方法[J].绝缘材料,2018,51(3):7-14,20.
JIANG Wei, LIN Yu, ZENG Lingxing, et al. Performance parameters and their measurement for lithium-ion battery separators[J]. Insulating Materials, 2018, 51(3): 7-14, 20.

[8] 卞菁菁,崔行磊,方志.不同溶液浓度下气液两相介质阻挡放电特性实验及仿真研究[J].绝缘材料,2021,54(3):98-107.
BIAN Jingjing, CUI Xinglei, FANG Zhi. Experimental and simulation study on dielectric barrier discharge characteristics of gas liquid two-phase under different solution concentrations[J]. Insulating Materials, 2021, 54(3): 98-107.

[9] 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[J]. Energy Storage Materials, 2021, 41: 522-545.

[10] 吴云枫,孟月东,舒兴胜.大气压介电阻挡放电对聚丙烯隔膜表面改性的研究[J].高压电器,2010,46(2):59-62,66.
WU Yunfeng, MENG Yuedong, SHU Xingsheng. Study on the surface modification of polypropylene membrane by using dielectric barrier discharge at atmospheric pressure[J]. High Voltage Apparatus, 2010, 46(2): 59-62, 66.

[11] ZHAI P, LIU K X, WANG Z Y, et al. Multifunctional separators for high-performance lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2021, 499: 229973.

[12] 袁娜娜,马雪飞,李妍,等.常压共面介电阻挡放电对聚乙烯隔膜表面改性研究[J].真空科学与技术学报,2021,41(1):89-94.
YUAN Nana, MA Xuefei, LI Yan, et al. Surface modification of polyethylene membrane by coplanar dielectric barrier discharge plasma in atmospheric pressure[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2021, 41(1): 89-94.

- [13] CUI X L, SHEN J F, ZHOU Y Y, et al. Nanosecond pulse-driven atmospheric-pressure plasmas for polymer surface modifications: wettability performance, insulation evaluation and mechanisms[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 597: 153640.
- [14] 李妍, 王超梁, 覃思成, 等. 常压连续等离子体制备长效亲水锂离子电池隔膜[J]. *东华大学学报: 自然科学版*, 2022, 48(6): 29-35.
LI Yan, WANG Chaoliang, QIN Sicheng, et al. Preparation of long-term hydrophilic separator for lithium-ion battery by continuous atmospheric pressure plasma[J]. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2022, 48(6): 29-35.
- [15] 张传升, 章程, 任成燕, 等. 聚丙烯基薄膜储能的影响机制及优化策略研究进展[J]. *电工技术学报*, 2024, 39(7): 2193-2213.
ZHANG Chuansheng, ZHANG Cheng, REN Chengyan, et al. Research progress on influence mechanisms and optimization strategies for energy storage in polypropylene-based films[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2024, 39(7): 2193-2213.
- [16] 骆立衡, 郭骏毅, 夏国巍, 等. 等离子体氟化纳米 SiO₂ 对高温受潮状态下环氧树脂表面绝缘性能的影响研究[J]. *绝缘材料*, 2025, 58(1): 11-19.
LUO Liheng, GUO Junyi, XIA Guowei, et al. Study on effect of plasma fluorinated nano-SiO₂ on surface insulating properties of epoxy resin under high temperature and moisture conditions[J]. *Insulating Materials*, 2025, 58(1): 11-19.
- [17] 邹田甜, 孙传聪, 熊秋菊, 等. 低温等离子体改性对芳纶 1313 纤维/纤维素复合绝缘纸性能的影响[J]. *绝缘材料*, 2022, 55(5): 19-26.
ZOU Tiantian, SUN Chuancong, XIONG Qiuju, et al. Effect of low temperature plasma modification on properties of aramid 1313 fiber/cellulose composite insulating paper[J]. *Insulating Materials*, 2022, 55(5): 19-26.
- [18] CUI X L, XU Z B, ZHOU Y Y, et al. Deposition of superhydrophobic film on cylindrical ceramic with atmospheric pressure plasma jet[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 451: 129066.
- [19] YAN L X, WANG H Y, SUN Z, et al. Enhanced performance of lithium-ion batteries based on a polyethylenimine-grafted SiO₂-modified polypropylene separator[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(20): 12661-12674.
- [20] WANG R X, SHEN Y, ZHANG C, et al. Comparison between helium and argon plasma jets on improving the hydrophilic property of PMMA surface[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 367: 401-406.
- [21] DEYNSE A V, GEYTER N, LEYS C, et al. Influence of water vapor addition on the surface modification of polyethylene in an argon dielectric barrier discharge[J]. *Plasma Processes & Polymers*, 2014, 11(2): 117-125.
- [22] LIN Y C, WANG M J. Preparation of nitrogen doped silicon oxides thin films by plasma polymerization of 3-aminopropyltriethoxysilane using atmospheric pressure plasma jet[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, 55: 01AA04.
- [23] JIANG S, XING X B, LI J Y, et al. The effect of driven power source on the discharge characteristics of APPJ[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2023, 51(9): 2652-2659.
- [24] LI J Z, XU J G, LIU F, et al. Effect of HMDSO addition on discharge characteristics and uniformity of nanosecond-pulsed plasma jet array[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2022, 50(6): 1823-1832.
- [25] KAN C W, YUEN C W M. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on the desizing and subsequent colour fading process of cotton denim fabric[J]. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 2012, 128(5): 356-363.
- [26] TEREHUN P, KWIATKOWSKI M, MAZUREK P, et al. Impact of radio-frequency atmospheric-pressure plasma on water contact angles of high-impact polystyrene[J]. *Sensors and Materials*, 2018, 30(5): 1213-1220.
- [27] LIU Feng, CAI Meiling, ZHANG Bo, et al. Hydrophobic surface modification of polymethyl methacrylate by two-dimensional plasma jet array at atmospheric pressure[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2018, 36(6): 061302.
- [28] HUANG C S, XIE X Q, ZHOU Y Y, et al. Wet flashover voltage improvement of the ceramics with dielectric barrier discharge[J]. *Plasma Science and Technology*, 2023, 25(11): 114003.
- [29] KIM K H, IM S H, PARK B J. Long-term stable hydrophilic surface modification of poly (ether ketone) via the multilayered chemical grafting method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(13): 46042.
- [30] ZHU X, GUAN X, DAI L, et al. Improvement of electrical insulating properties for defective metal/epoxy resin interface in power modules by micro-plasma jet[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 638: 158064.
- [31] HOU W, YANG L, FENG Y, et al. Enhancement and mechanism of NH₃ plasma treatment on interfacial combination of PMTA and cellulose insulation matrix[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2022, 29(3): 965-972.
- [32] LECOQ E, DUDAY D, BULOUE S, et al. Plasma polymerization of APTES to elaborate nitrogen containing organosilicon thin films: influence of process parameters and discussion about the growing mechanisms[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2013, 10(3): 250-261.
- [33] JOSEPH E, RAJPUT S, PATIL S, et al. Mechanism of adhesion of natural polymer coatings to chemically modified siloxane polymer[J]. *Langmuir*, 2021, 37(9): 2974-2984.
- [34] EGGHE T, GHOBEIRA R, TABAEI P S E, et al. Silanization of plasma-activated hexamethyldisiloxane-based plasma polymers for substrate-independent deposition of coatings with controlled surface chemistry[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(3): 4620-4636.
- [35] RÜGNER K, REUTER R, ELLERWEG D, et al. Insight into the reaction scheme of SiO₂ film deposition at atmospheric pressure[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2013, 10(12): 1061-1073.
- [36] BROCHHAGEN M, CHUR S, LAYES V, et al. Deposition of SiO_x coatings by inductively coupled plasma: Effect of pulsed hexamethyldisiloxan flow[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2018, 15(4): 1700186.
- [37] LIU X, DUAN J, YANG J, et al. Hydrophilicity, morphology and excellent adsorption ability of poly (vinylidene fluoride) membranes induced by graphene oxide and polyvinylpyrrolidone[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 486: 172-184.

收稿日期: 2025-04-08; 修回日期: 2025-05-24。

作者简介:

李牧洋(1984—), 男(汉族), 江苏南京人, 高级工程师, 主要从事低温等离子体材料改性的研究工作。