

无机涂层改善锂离子电池聚烯烃隔膜性能研究

赵丽利, 朱永平, 王学营

(中国科学院 过程工程研究所, 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 为了提高锂离子电池用聚烯烃微孔膜的综合性能, 在商用 Celgard 膜表面涂布 ZrO_2 无机涂层, 粘结剂选用电池用聚偏氟乙烯。对比分析涂覆前后的隔膜发现, ZrO_2 涂层可以显著提高 Celgard 膜的热尺寸稳定性和热熔化温度, 对提高锂离子电池安全性起到积极作用。同时无机涂层还能明显改善隔膜对电解液的浸润性, 复合隔膜具有更好的保液能力, 以涂有 ZrO_2 涂层的 Celgard 膜作为隔膜组装锂离子电池, 可以显著提高长期充放电循环时电池容量保持率。

关 键 词: ZrO_2 涂层; 锂离子电池; 隔膜; 性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Inorganic Layer Coated Polyolefin Separator with High Performances for Lithium-ion Batteries

ZHAO Li-Li, ZHU Yong-Ping, WANG Xue-Ying

(State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Inorganic layer-coated separator was prepared by coating the sides of a porous polyolefin membrane with ZrO_2 powder and polyvinylidene fluoride binder. The composite separator exhibits improved thermal stability at high temperatures without significant thermal shrinkage. Moreover, the separator has higher melt temperature. It is expected that the ZrO_2 -coated separator in this study can be potential candidate as a separator for rechargeable lithium-ion batteries that require thermal safety. Due to the high hydrophilicity of the ZrO_2 powder and large surface area of the small particles, the separator shows good wettability in non-aqueous liquid electrolytes. Meanwhile, a higher amount of electrolyte solution is expected to be retained by the separator. By using the ZrO_2 -coated separator, lithium-ion cell was assembled and its cycling performance is evaluated. The cells are proven to be having better capacity retention than the cells prepared with polyolefin membrane.

Key words: ZrO_2 -coated layer; lithium-ion battery; separator; performance

锂离子电池作为混合动力汽车和纯电动汽车的首选能源^[1-3], 为了提供高功率, 通常一个电池需要串联或并联几十甚至上百个单体电池, 因此电池安全性是动力电池首要考虑的关键性能。隔膜作为将正负极隔开的电池主要组成部件, 直接影响电池的安全性^[4]。

目前锂离子电池材料基本实现国产化, 但是

隔膜材料却仍然依赖进口, 市场上的动力电池隔膜基本被 Celgard 和 Entek 所垄断。商品化的锂离子电池隔膜均为聚烯烃微孔膜, 如聚丙烯(PP)膜、聚乙烯(PE)膜或者两者的多层复合膜^[5]。但是, 聚烯烃膜在温度达到 130 °C 或更高时, 会出现尺寸收缩、软化甚至熔化, 隔膜体积剧烈收缩引起内部短路, 从而引发灾难性的热失控。因此, 提高隔膜的

收稿日期: 2013-04-18; 收到修改稿日期: 2013-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(51204155) Natural National Science Foundation(51204155)

作者简介: 赵丽利(1982-), 女, 助理研究员. E-mail: llzhao@home.ipe.ac.cn

通讯作者: 朱永平, 研究员. E-mail: ypzhu@home.ipe.ac.cn

热尺寸稳定性和热熔化温度成为增加动力电池安全性的关键途径^[6]。

目前国内外学者在开发高耐热隔膜方面做了大量研究工作,主要集中在无纺布型隔膜^[7-9](如玻璃纤维无纺布、合成纤维无纺布、陶瓷纤维纸等)以及有机/无机复合隔膜^[10-14]。但是这两种隔膜成膜工艺都非常复杂,目前还不成熟,且关键技术仍被日本、德国垄断,价格昂贵。隔膜成为制约我国动力电池发展的瓶颈。无机物如 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 温度范围内非常稳定,已有学者试图利用 SiO_2 涂层提高隔膜热稳定性,即使有机底膜发生熔化,无机涂层还能保持隔膜的完整性,防止正负极短路。Kim 等^[15]利用化学气相沉积方法在隔膜表面生成 SiO_2 薄层,Jeong 等^[16]利用蒸发诱导法在无纺布型隔膜表面制备 SiO_2 涂层,均取得了较好的效果。但是无机涂层制备工艺均相对复杂,对涂层厚度和无机颗粒种类和粒径控制条件苛刻。目前无机微纳米材料已经市场化,本研究拟选择电池用粘结剂在商用隔膜表面直接涂覆一层无机物涂层,提高隔膜热尺寸稳定性。同时,希望利用无机物颗粒的表面亲水性,改善聚烯烃微孔膜对电解液的浸润性,选用粒径约几十至几百纳米的无机物颗粒,利用其大的比表面积以及颗粒间的孔隙和通道,提高隔膜对电解液的保液能力。

1 实验部分

1.1 ZrO_2 涂层制备

将电池用粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)溶于 *n*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中,配置浓度为 3% 的 PVDF 有机溶液,选用本课题组自制的 ZrO_2 粉体,粒度为 $100\sim 500\text{ nm}$,按照 ZrO_2 与 PVDF 质量比为 9:1 的比例,将研磨后的 ZrO_2 粉体均匀分散于上述有机溶液中,充分混合成浆状物,在 C-2000 型涂布机上涂布到商用 Celgard 隔膜(厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$)的两面, 110°C 真空干燥 3 h,充分去除 NMP 有机溶剂。在隔膜冲片机上将该复合

隔膜裁切成 $\phi 12\text{ mm}$ 的圆片,以进行电化学性能测试。

1.2 薄膜性能测试

利用 JSM 6700F(日本 JEOL 公司,工作电压为 10 kV)冷场发射扫描电镜(SEM)观察涂覆 ZrO_2 涂层前后的隔膜表面形貌。将涂覆前后的隔膜裁切成相同尺寸,暴露于 150°C 下 0.5 h ,观察尺寸变化,扫描电镜观察表面形貌变化,对比其热稳定性能。在涂覆前后的隔膜圆片表面滴一滴电解液,观察电解液的铺展性,并利用接触角测量仪(德国 Dataphysics,型号 OCA-20)测量电解液对隔膜表面的接触角,对比 ZrO_2 涂层涂覆前后电解液对隔膜表面的浸润性。将涂覆前后的隔膜圆片浸入电解液直至吸收平衡,再取出湿隔膜擦干表面电解液称重,计算单位面积吸收电解液的重量,表征隔膜的吸液性能。

1.3 电化学性能测试

将商业钴酸锂正极材料、乙炔黑和 PVDF 粘结剂按质量比 85:10:5 均匀混合,涂于铝箔上,放入真空干燥箱中 120°C 干燥制备正极片,裁切成 $\phi 10\text{ mm}$ 的圆片备用。用纯金属锂片作负极,用涂覆 ZrO_2 涂层的复合膜作隔膜, 1 mol/L 的 LiPF_6 的乙烯基碳酸酯(EC)-二甲基碳酸酯(DMC)(体积比 1:1)溶液作电解液,在水氧含量均低于 1×10^{-6} ,氩气气氛保护的手套箱内组装成 CR2032 测试电池。用 LAND-CT2001A 电池测试系统进行充放电循环性能测试。实验在室温、 $2.75\sim 4.3\text{ V}$ (vs Li/Li^+)电压范围,以 14 mA/g 的电流密度恒流充放进行首次充放电测试;室温下以 140 mA/g 电流密度恒流从 2.75 V 充至 4.3 V ,然后 4.3 V 恒压充至电流密度小于 10 mA/g ,再以 140 mA/g 的电流密度恒压放电至 2.75 V ,此为一次充放电循环,循环 100 次,测试电池容量保持率。

2 结果与讨论

2.1 隔膜表面形貌观察

采用 SEM 对涂覆 ZrO_2 涂层前后的 Celgard 隔膜进行表面形貌的观察,如图 1 所示,可以看出,

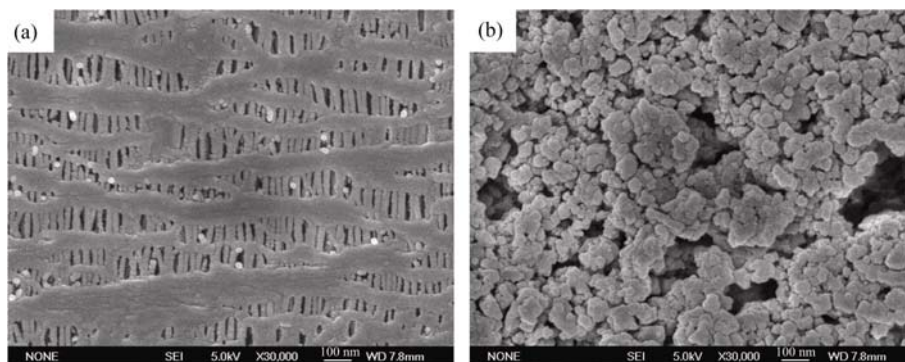


图 1 原始隔膜(a)和涂覆 ZrO_2 涂层的复合膜(b)表面 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the surface morphologies for pristine Celgard separator (a) and ZrO_2 -coated composite separator (b)

Celgard 隔膜表面均匀分布着一些微孔,微孔呈长条状,尺寸大致相同。涂布有 ZrO_2 无机涂层的复合膜表面基本被 ZrO_2 颗粒均匀覆盖,颗粒之间除 PVDF 粘结剂以外,存在很多有机溶剂挥发后形成的微型通道和孔隙,这些通道和孔隙可以保证隔膜更好地吸收电解液,从而具有更好的离子导电性。另外,由于 ZrO_2 颗粒的热稳定性良好且具有隔热作用,该涂层的存在可能会抑制聚烯烃微孔膜高温下的尺寸收缩。

2.2 隔膜的热稳定性检测

将上述商用聚烯烃微孔隔膜和涂布有 ZrO_2 涂层的复合隔膜裁切成相同尺寸的长方形, 150°C 下暴露 0.5 h, 对比二者前后的尺寸变化, 结果如图 2 所示。原始隔膜暴露在 150°C 下 0.5 h, 主要发生了沿宽度方向尺寸单向收缩 25%, 而复合隔膜仅收缩不到 5%。 ZrO_2 无机涂层大幅度改善了有机隔膜的热尺寸稳定性。从图 2 还可以看到, 高温下, 原始隔膜由白色变成透明状, 复合隔膜外观基本没有变化, 仍然为白色。

为了分析其原因, 对暴露于高温 0.5 h 后的隔膜进行 SEM 观察, 其表面形貌如图 3 所示, 可以看到, 原始隔膜大部分微孔发生闭合, 孔隙率急剧降低, 透光率增加, 因此宏观表现为由白色变成透明状。另外, 膜基体组织性状发生改变, 明显出现沿箭头方向的热收缩。而涂有无机涂层的复合膜, 表面形

貌和显微结构均无明显改变, 仍然保持有大量微型通道和孔隙。由于无机粒子的高温稳定性和隔热性能, 复合隔膜在高温下热收缩率显著降低。

继续升高温度至 165°C , 原始有机隔膜迅速熔化为一条线, 而复合隔膜尺寸收缩仍小于 50%, 这说明 ZrO_2 无机涂层的存在还大幅度提高了隔膜的热熔化温度。复合隔膜优异的热尺寸稳定性和高的热熔化温度, 显著抑制了聚烯烃膜在高温下的尺寸收缩甚至迅速熔化, 避免了由正负极接触造成的热失控行为, 大幅度增强了隔膜的安全性能。从有效保障电池安全角度来看, 该涂覆 ZrO_2 无机涂层的复合隔膜有望应用于大功率动力电池。

2.3 隔膜浸润性能和吸液率测试

由于聚烯烃隔膜本身具有疏水性, 而电解液中往往含有高成分的极性溶剂, 聚烯烃隔膜的浸润性和保液性较弱, 因此, Celgard 隔膜无法满足电池快速充放电的要求, 而且影响电池的循环使用寿命。本实验希望可以利用无机物颗粒的亲水性、细小颗粒大的比表面积及颗粒间大量的显微通道和孔隙, 来提高隔膜对电解液的润湿性能以及隔膜的吸液性能。图 4 是原始隔膜和涂有 ZrO_2 无机涂层的复合膜对电解液浸润性测试结果, 如图所示, 将电解液滴在隔膜圆片表面, 原始隔膜表面对电解液润湿性能很差, 电解液铺展缓慢, 1 min 后仍然保持液滴状, 接触角测试结果为 41.7° , 主要原因是聚烯烃隔膜表面疏水性, 因此对高介电常数的有机溶剂润湿性能差。相比较, 电解液在复合隔膜表面则迅速铺展, 接触角减小到 7° , 整个隔膜表面均被迅速润湿, 复合隔膜对极性电解液有更强的吸收能力, 究其原因主要是 ZrO_2 颗粒表面亲水性, 100~500 nm 的颗粒尺寸使得其具有较大的比表面积, 因此无机涂层的存在大大提高了复合隔膜对电解液的润湿性。并且, 电解液能快速渗入 ZrO_2 颗粒间的显微通道和孔隙中, 显著改善了隔膜的保液能力。利用如下公式计算隔膜吸液率:

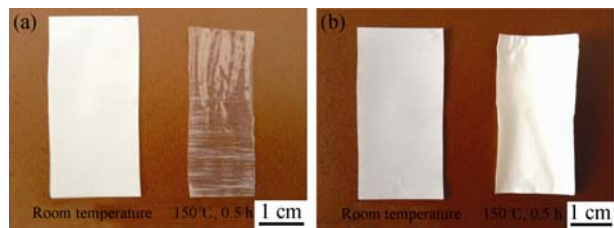


图 2 原始隔膜(a)和涂覆 ZrO_2 涂层的复合膜(b) 150°C 加热 0.5 h 热尺寸稳定性对比照片

Fig. 2 Photographs of pristine Celgard separator (a) and ZrO_2 -coated composite separator (b) before and after being exposed to 150°C for 0.5 h

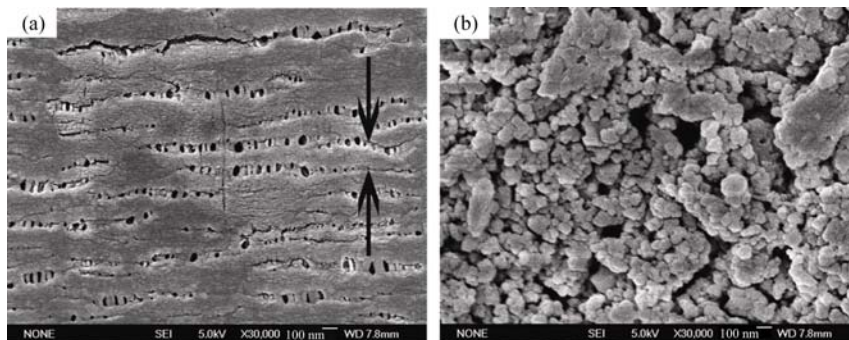


图 3 原始隔膜(a)和涂覆 ZrO_2 涂层的复合膜(b) 150°C 加热 0.5 h 后隔膜表面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the surface morphologies for pristine Celgard separator (a) and ZrO_2 -coated composite separator (b) after being exposed to 150°C for 0.5 h

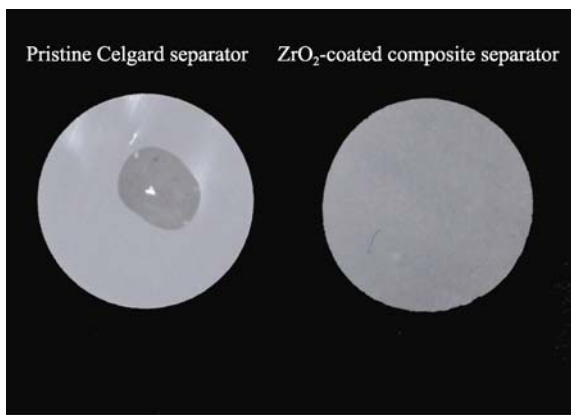


图 4 隔膜对电解液浸润性能测试照片

Fig. 4 Photograph of the pristine Celgard separator and ZrO_2 -coated composite separator after dropping the electrolyte

$$A = \frac{m - m_0}{\pi r^2}$$

式中, A 为吸液率, mg/cm^2 ; m 为隔膜吸收电解液后总质量, mg ; m_0 为隔膜吸收电解液前的质量, mg ; r 为隔膜原片的半径, cm 。

经计算得到, 原始隔膜吸液率为 $0.62 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 而复合隔膜吸液率为 $3.36 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 说明 ZrO_2 无机涂层吸液率明显提高, 这也从侧面证明了 ZrO_2 无机涂层内的孔隙率远大于聚烯烃隔膜本身的孔隙率, 因此, 复合隔膜对电解液除具有良好的浸润性能以外, 还具有良好的保液能力。

2.4 电化学性能测试

分别选用原始隔膜和涂覆有不同厚度 ZrO_2 涂层的复合隔膜, 以商业钴酸锂作正极, 纯金属锂片作负极组装的测试电池, 在 $2.75\sim 4.3 \text{ V}$ 电压范围内, 以 $14 \text{ mA}/\text{g}$ 的电流密度恒流充放电, 测得电池的首次充放电曲线如图 5 所示。从图 5 可以看到, 选用原始隔膜的首次放电比容量为 $183.7 \text{ mAh}/\text{g}$, 而选用 ZrO_2 涂层厚度为 $10 \mu\text{m}$ 复合隔膜的首次放电比容量为 $180.2 \text{ mAh}/\text{g}$, 选用 ZrO_2 涂层厚度为 $20 \mu\text{m}$ 复合隔膜首次放电比容量为 $173.8 \text{ mAh}/\text{g}$, 涂覆 ZrO_2 涂层的隔膜使得首次放电容量略有下降。对上述变化发生原因分析如下: 首先, 复合隔膜的厚度增加, 这将会导致 Li^+ 扩散路径的增长; 其次, 由于隔膜表面 ZrO_2 涂层的存在, 隔膜整体的孔隙贯通率有所降低, 使得电池的内阻上升。在这两方面的共同作用下, 电池的首次放电效率略有降低, 减小涂层厚度可以减小首次放电容量的降低。

对选用原始隔膜、 ZrO_2 涂层厚度分别为 $20 \mu\text{m}$ 和 $10 \mu\text{m}$ 复合隔膜的三种电池, 以 $140 \text{ mA}/\text{g}$ 的电流密度进行充放电循环测试, 结果如图 6 所示。选用涂覆有 ZrO_2 涂层的复合隔膜, 可以改善电池的容量保持率, 原始隔膜充放电循环 100 次后容量保持

率仅为 66.3% 。涂层厚度为 $20 \mu\text{m}$, 充放电循环 100 次, 容量保持率为 76.1% ; 减小涂层厚度至 $10 \mu\text{m}$, 充放电循环 100 次, 放电容量均有所提高, 容量保持率仍然为 76% , 并且循环 73 次后放电容量已高于使用原始隔膜的测试电池。目前对于电池容量的衰减已经有了清楚的认识, 其中电解液的氧化可以从两个方面引起电池可逆容量的衰减^[17-18]: 首先, 电解液在较高电压时会氧化产生大量 H^+ , 如 HF 等, HF 可以加快正极材料的溶解; 其次, 电解液与正极材料可以直接反应。上述两点都会引起电解液的

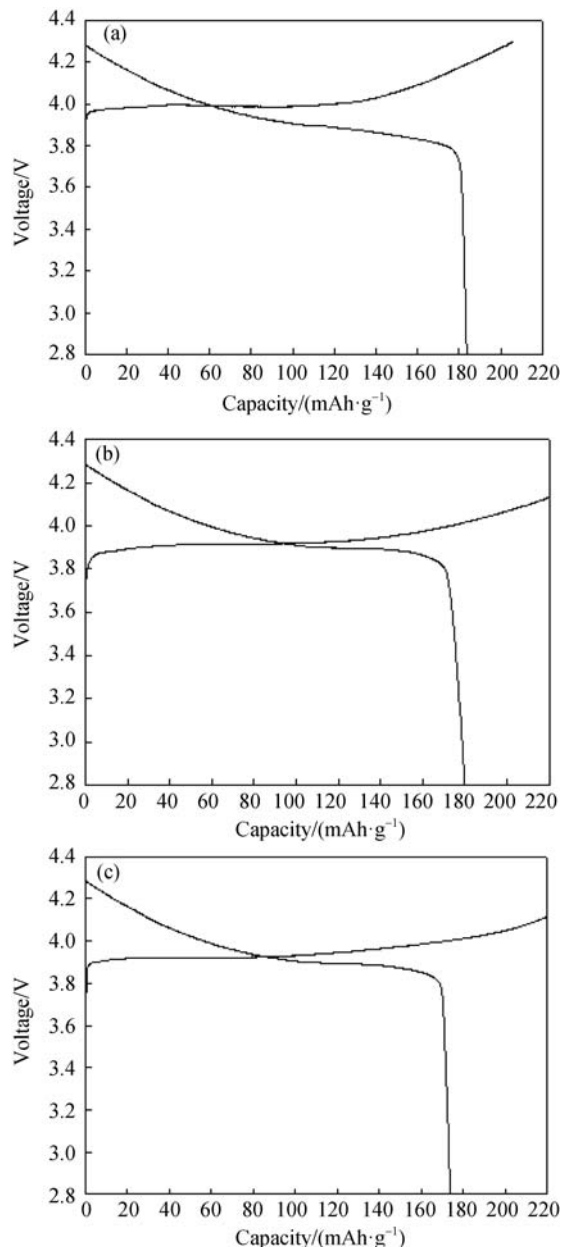


图 5 $2.75\sim 4.3 \text{ V}$ 电压范围, $14 \text{ mA}/\text{g}$ 电流密度下电池的首次充放电曲线

Fig. 5 Initial charge-discharge curves of cells assembled with various separators, where charge/discharge current density is $14 \text{ mA}/\text{g}$ in a voltage range from 2.75 V to 4.3 V

(a) Pristine PE separator; (b) Composite separator with $10 \mu\text{m}$ ZrO_2 coating layer; (c) Composite separator with $20 \mu\text{m}$ ZrO_2 coating layer

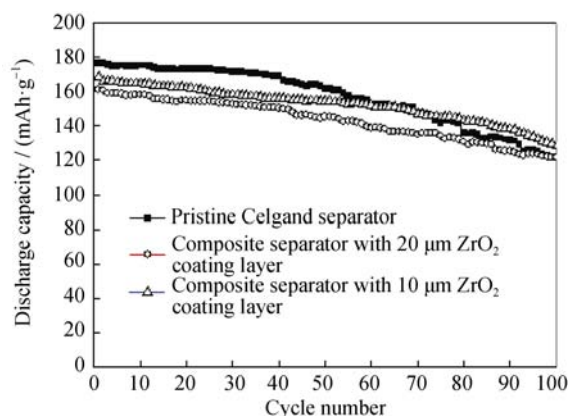


图 6 2.75~4.3 V 电压范围, 140 mA/g 电流密度充放电循环稳定性能曲线

Fig. 6 Discharge capacities as function of number of cycles of cells assembled with various separators, where charge/discharge current density is 140 mA/g in a voltage range from 2.75 V and 4.3 V

膜整体孔隙贯通率的提高和电池内阻的降低等方面进行优化和解决, 这也将是本试验下一步的研究方向。损失, 导致可逆容量的衰减。采用复合隔膜可以吸收更多的电解液, 同时 ZrO_2 可以作为 HF 的吸附剂, 减少正极材料的溶解, 因此, 涂有 ZrO_2 涂层的复合隔膜可以提高电池长期充放电循环时的容量保持率, 通过调整涂层厚度有望进一步提高对隔膜电化性能的改性效果。

而对于本工作中采用复合隔膜的电池首次充放电效率下降问题, 可以通过有效减少 ZrO_2 涂层厚度, 结合合理调整 ZrO_2 粉体粒度等方法, 从实现隔膜整体孔隙贯通率的提高和电池内阻的降低等进行优化和解决, 这也将是本试验下一步的研究方向。

3 结论

1) 在商用 Celgard 隔膜两面涂覆 ZrO_2 无机涂层可以显著改善隔膜的热尺寸稳定性, 150 °C 下暴露 0.5 h, 热尺寸收缩仅不到 5%;

2) 涂覆 ZrO_2 无机涂层显著提高隔膜热熔化温度, 抑制正负极接触的热失控行为, 该复合隔膜有望应用于大功率动力电池;

3) 涂覆 ZrO_2 无机涂层可以显著改善隔膜对于电解液的浸润性能, 复合隔膜吸液率提高至 3.36 mg/cm^2 ;

4) 选用涂覆 ZrO_2 无机涂层的隔膜可以提高长期充放电循环时锂离子电池的容量保持率, 降低电池可逆容量的衰减, 改善充放电循环稳定性能。

参考文献:

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861): 359–367.
- [2] LIU Jing, WEN Zhao-yin, WU Mei-mei, *et al.* Process on studies of cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(1): 1–9.
- [3] Tollefson J. Charging up the future. *Nature*, 2008, **456**(7221): 436–420.
- [4] Zhang S S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2007, **164**(1): 351–364.
- [5] WANG Dan, ZHANG Ke-jin, XU De-chao, *et al.* An experimental study on the characteristics of separator film in lithium ion battery for vehicles. *Automotive Engineering*, 2011, **33**(10): 894–897.
- [6] SUN Mei-ling, TANG Hao-lin, PAN Mu. A review on the separators of power Li-ion batteries. *Materials Review A*, 2011, **25**(5): 44–50.
- [7] Wang Y, Zhan H Y, Hu J, *et al.* Wet-laid non-woven fabric for separator of lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2009, **189**(1): 616–619.
- [8] Xiang H F, Chen J J, Li Z, *et al.* An inorganic membrane as a separator for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(20): 8651–8655.
- [9] Huang X S, Hitt J. Lithium ion battery separators: development and performance characterization of a composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 2013, **425-426**: 163–168.
- [10] Fu D, Luan B, Argue S. Nano SiO_2 particle formation and deposition on polypropylene separators for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, **206**: 325–333.
- [11] Huang X S. Development and characterization of a bilayer separator for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(19): 8125–8128.
- [12] Liang Y Z, Lin Z, Qiu Y P, *et al.* Fabrication and characterization of LATP/PAN composite fiber-based lithium-ion battery separators. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(18): 6374–6480.
- [13] Song J C, Ryou M H, Son B, *et al.* Co-polyimide-coated polyethylene separators for enhanced thermal stability of lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, **85**: 524–530.
- [14] Eo S M, Cha E, Kim D W. Effect of an inorganic additive on the cycling performances of lithium-ion. *Journal of Power Sources*, 2009, **189**(1): 766–770.
- [15] Kim M, Park J H. Inorganic thin layer coated porous separator with high thermal stability for safety reinforced Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2012, **212**: 22–27.
- [16] Jeong H S, Choi E S, Lee S Y, *et al.* Evaporation-induced, close-packed silica nanoparticle-embedded nonwoven composite separator membranes for high-voltage/high-rate lithium-ion batteries: advantageous effect of highly percolated, electrolyte-philic microporous architecture. *Journal of Membrane Science*, 2012, **415-416**: 513–519.
- [17] WANG Hong, DENG Zhang-qiong, CHEN Ming-cai. Inorganic composite membrane as the separator of lithium ion battery. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, **26**(1): 59–64.
- [18] 黄可龙, 王兆翔, 刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术. 北京: 化学工业出版社, 2007: 336.