

PET 基陶瓷隔膜的准备及性能研究

谢晓华¹, 李晓哲^{1,2}, 李为标^{1,3}, 邵光杰², 夏保佳¹

(1. 中国科学院 上海微系统与信息技术研究所, 上海 201800; 2. 燕山大学 环境与化学工程学院, 河北省应用化学重点实验室, 秦皇岛 066004; 3. 上海大学 理学院, 化学系, 上海 201900)

摘 要: 以聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)为粘结剂, 用浸涂法在对苯二甲酸乙二醇酯(PET)隔膜上同时涂覆不同粒径的 SiO_2 和 Al_2O_3 , 使 PET 的大孔得到更有效的填充, 充分发挥了两种陶瓷及其粒径的各自优势。系统考察了 SiO_2 与 Al_2O_3 相对含量对陶瓷隔膜的表面形貌、孔隙率、吸液率、热稳定性、离子电导率和电化学阻抗谱(EIS)的影响。研究了 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 3/7(wt%)的陶瓷隔膜组装成 MCMB/ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电池的电化学性能, 并与商业聚丙烯(PP)隔膜对比。结果表明: 该陶瓷隔膜具有更好的综合性能, 100 次循环后的容量保持率为 93.9%, 10C 电流下仍具有 82.7 mAh/g 的容量, 优于商业 PP 隔膜。

关 键 词: PET; 陶瓷隔膜; 热稳定性; 电化学性能

中图分类号: TM912 文献标识码: A

Fabrication and Performance of PET-ceramic Separators

XIE Xiao-Hua¹, LI Xiao-Zhe^{1,2}, LI Wei-Biao^{1,3}, SHAO Guang-Jie², XIA Bao-Jia¹

(1. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Hebei Key Laboratory of Applied Chemistry, College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 3. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 201900, China)

Abstract: Ceramic-coating separators were prepared with poly(ethylene terephthalate) (PET) nonwoven membrane as the substrate. Different particle sizes and variable ratios of SiO_2 and Al_2O_3 were coated on the PET surface by dip coating technology, using PVDF-HFP as the binder. The separators took advantage of both kinds of ceramic particles, so that the big pores of PET were filled more effectively. Surface morphology, porosity, electrolyte wettability, thermal stability, ionic conductivity, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of composite separators with different ratios of SiO_2 to Al_2O_3 were systematically investigated, and separators with ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3/7$ showed superior performance. Electrochemical properties of MCMB / $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 2025-type coin cells assembled by the ceramic separators with ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3/7$ were also tested, as compared with commercialized PP separators. The results demonstrated that the ceramic separators performed with 93.9% capacity retention after 100 cycles and capacity of 82.7 mAh/g at 10C rate, better than PP separators.

Key words: PET; ceramic separator; thermal stability; electrochemical properties

锂离子电池具有能量密度大、功率密度高、循环寿命长和无记忆效应等优点, 已经广泛应用在手

机和笔记本电脑等便携式电子产品中, 成为电动汽车、风光发电和储能等领域的首选电源。近年来, 锂

收稿日期: 2016-03-21; 收到修改稿日期: 2016-03-28

基金项目: 上海市基础研究重点项目(12JC1410000); 国家自然科学基金(21303245)

Key Basic Research Programs of Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (12JC1410000); National Natural Science Foundation of China (21303245)

作者简介: 谢晓华(1979-), 女, 副研究员. E-mail: xiaohuaxie@126.com

通讯作者: 邵光杰, 教授. E-mail: shaogj@ysu.edu.cn

离子电池时有引发火灾甚至爆炸事故,使其安全性问题倍受关注。

隔膜是锂离子电池的四大关键材料之一,具有电子绝缘性和离子导电性,可以有效防止电池正负极直接接触导致短路,对电池的安全性具有至关重要的影响。目前,商业化的聚烯烃隔膜的熔点只有 130~170℃,在高温下容易发生大面积收缩而导致电池内部短路或者热失控,急需改进。为此,人们在聚烯烃隔膜表面涂覆一层耐高温的无机陶瓷颗粒如二氧化硅(SiO_2)^[1-3]和氧化铝(Al_2O_3)^[4-6]等,虽然提高了隔膜的热稳定性,但仍不能满足高安全性的要求。人们还采用新型耐高温的隔膜基材,如 PET(熔点高于 220℃)和聚酰亚胺(PI,热分解温度 500℃左右)等。PI 隔膜由于其原材料价格昂贵和制造成本高,阻碍了其发展,目前仍处于开发阶段。静电纺丝法制备的 PET 隔膜最有可能替代聚烯烃而提高电池安全性,但其大孔径高达 40 μm (聚烯烃类隔膜小于 1 μm),不能有效隔离正负极间的电子通路,并且使用通常的定量转移方法不能有效改进。当前只有德国的德固赛和科德宝掌握相关核心技术,且产品价格很高^[7]。

目前,涂覆陶瓷的方法,一般是采用定量转移涂布法,这对于基膜均匀的聚烯烃类隔膜很有效,但对于存在不均匀大孔的 PET 基膜很不适用;涂覆陶瓷的材料,一般单独选用粒径相近的 Al_2O_3 和 SiO_2 。 Al_2O_3 具有介电常数高、与极性电解液亲和性好等优点,涂覆隔膜的吸液率、保液性、循环性能及倍率性能都有所提高,但其颗粒易团聚; SiO_2 虽然介电常数低,与电解液的亲和性稍差,但其表面存在大量的羟基,可提高包覆层的均匀性^[8]。涂覆陶瓷的粒径,小粒径可以补充于大颗粒之间,从而有效提高单位体积内的固体颗粒总量,这对于填充 PET 基膜的大孔十分有益。并且, SiO_2 和 Al_2O_3 颗粒之间的排斥力大于纯 SiO_2 之间及纯 Al_2O_3 之间的排斥力^[9]。本工作用大孔多填充、小孔少填充的浸涂法,混合使用不同粒径的 SiO_2 和 Al_2O_3 ,在 PET 基膜上形成均匀的陶瓷涂层,并将之与商业用 Celgard 20 μm PP 隔膜进行综合性能对比。

1 实验方法

1.1 陶瓷隔膜制备

将 2.1 g PVDF-HFP(Arkema, LBG)溶解在 30 g 丙酮中,加入总量为 0.9 g 的 SiO_2 、 Al_2O_3 (D_{50} 分别

为 20 nm 和 300 nm),超声分散 30 min,然后在室温下磁力搅拌 12 h。采用浸涂法将其涂覆到 16 μm 的 PET 基膜上,再在 80℃下烘至恒重,其厚度约为 22 μm 。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比例分别为 0:1、3:7、1:1、7:3 和 1:0,对应样品分别命名为 S-0、S-1、S-2、S-3 和 S-4。

1.2 陶瓷隔膜性能评价

用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)观察隔膜的表面形貌;采用电化学工作站(Autolab 302N Electrochemical Workstation, Switzerland)测量其离子电导率(频率范围为 100~100 kHz,交流振幅为 10 mV)、电化学稳定窗口、线性扫描伏安曲线(扫描速度为 10 mV/s)及 EIS(频率范围为 0.01~100 kHz,交流振幅为 10 mV)。

隔膜的吸液率(A)和孔隙率(P)由公式(1)计算:

$$A = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%; \quad P = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \times 100\% \quad (1)$$

其中, W_0 、 W_1 为吸液前后隔膜重量; ρ_1 、 ρ_2 为隔膜实际密度和理论密度。

隔膜的热收缩率(S)由公式(2)计算:

$$S = \frac{S_1 - S_0}{S_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中 S_0 、 S_1 为热处理前后隔膜的面积。

隔膜的离子电导率 σ 由公式(3)计算:

$$\sigma = \frac{d}{R_b S} \times 100\% \quad (3)$$

其中 d 为隔膜厚度,cm; R_b 为本体电阻, Ω ; S 为电极面积, cm^2 。

1.3 电池制备

正、负极极片制备方法见文献[10],其中正负极活性物质分别为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (湖南杉杉,电池级)和 MCMB(上海杉杉,电池级)。1 mol/L 的 LiPF_6 的乙烯碳酸酯(EC)-二甲基碳酸酯(DMC)(体积比 1:1)为电解液,在充满氩气的手套箱内组装成 CR2025 扣式电池。

1.4 陶瓷隔膜电化学性能

将上述电池化成后,先以 0.2C 恒流充电至电压为 4.3 V,再恒压充电至电流降为 0.02C,静置 2 h 后,记录开路电压随时间的变化,考察隔膜的自放电性能。

化成后的电池,同上充电,再分别以 0.2C、0.5C、1C、2C、5C 和 10C 放电,考察倍率性能;电池在 1C 电流下充放电循环 100 次,考察循环性能。放电截止电压均为 2.75 V,在 NEWARE 电池测试系统上进行。上述所有测试均在(25±1)℃下进行。

2 结果与讨论

图 1 为制备陶瓷隔膜的表面形貌, 隔膜表面没有观察到大量的陶瓷颗粒, 说明陶瓷颗粒大部分都已进入到隔膜孔隙中而非像定量转移涂覆那样均匀地叠加在其表面, 充分体现出浸涂的特点。从图 1 还可以看出, SiO_2 和 Al_2O_3 比较均匀地混合在一起, 不仅使 PET 基膜中的大孔填充得比较充分, 又保证了足够的离子通路和吸液保液性。其中 S-0 隔膜表面不均匀, 有明显的 Al_2O_3 团聚(图中的白色部分), 这是单独使用 Al_2O_3 容易出现的问题; S-1 隔膜的孔结构均匀, 颗粒团聚不明显, 这可能是因为 SiO_2 表面的羟基与基膜或者粘结剂中的氢结合形成了氢键^[8]。随着 SiO_2 含量的增多(S-2、S-3、S-4 隔膜), 由于 SiO_2 的粒径小, PVDF-HFP 相变形成的孔结构逐渐被其填充, 所以当 SiO_2 含量较高时, SiO_2 颗粒会堵塞在小孔中, 降低孔隙率和离子电导率。由图 1 可以看出, 当 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比例为 3: 7 时, 所制备的隔膜不仅没有影响电子隔离性的大孔, 且不会出现陶瓷颗粒严重堵塞小孔, 具有最好的孔隙结构。

图 2 为制备陶瓷隔膜及 PP 隔膜的孔隙率、吸液率和离子电导率。从图 2(a)可知, 陶瓷隔膜的孔隙率均高于 PP 隔膜, 这是由于 PET 基体本身具有

很高的孔隙率, 陶瓷涂层又形成了三维多孔的结构所致。对比不同陶瓷隔膜的孔隙率, 可以看到 S-1 隔膜具有最高的孔隙率, 这是由于 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 两种陶瓷的比例(排斥力)和粒径搭配适中, 使 S-1 隔膜表面形成的涂层更均匀, 没有明显的陶瓷颗粒渗透进 PET 隔膜纤维孔隙内, 因此陶瓷颗粒不会严重堵塞孔隙, 或是在隔膜内部形成“不通孔”。同时, S-1 隔膜特殊的孔隙结构和较高的孔隙率, 使其具有最高的吸液率和最高的离子电导率, 如图 2(b)和 2(c)所示。

依据《UL2591-2009 Outline Of Investigation For Battery Separators》, 将 S-1 隔膜和 PP 隔膜在 150°C 下热处理 30 min 来考察其热稳定性。热处理前后的照片如图 3 所示, 由图可见, 热处理后 S-1 隔膜几乎没有收缩, 这主要是因为 PET 基膜的熔点高, 并且耐热的 SiO_2 、 Al_2O_3 可以抑制隔膜的收缩, 从而保持了隔膜完整性; 而在同等条件下, PP 隔膜热收缩率为 32.9%。可见, PET 基的陶瓷隔膜比 PP 隔膜具更好的热稳定性, 这对于提高电池的安全性很有意义。

图 4 为 S-1 隔膜和 PP 隔膜以锂片为对电极组装成电池的线性极化(LSV)曲线, 从图中可以看出, 在 4.5 V 以下, 两种隔膜组装的电池几乎都没有电流产生。表明 S-1 隔膜在碳酸盐类电解液中也具有足

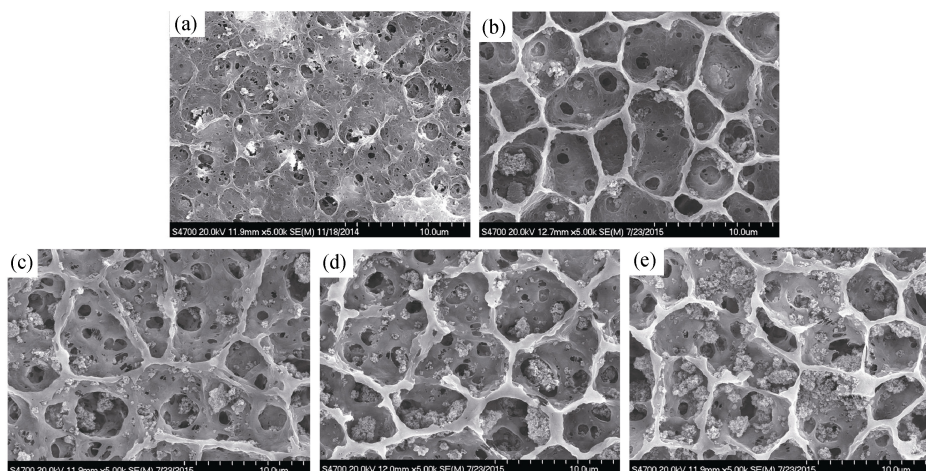


图 1 (a) S-0、(b) S-1、(c) S-2、(d) S-3 和 (e) S-4 PET 基陶瓷隔膜的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of PET-ceramic separator

(a) S-0; (b) S-1; (c) S-2; (d) S-3; (e) S-4

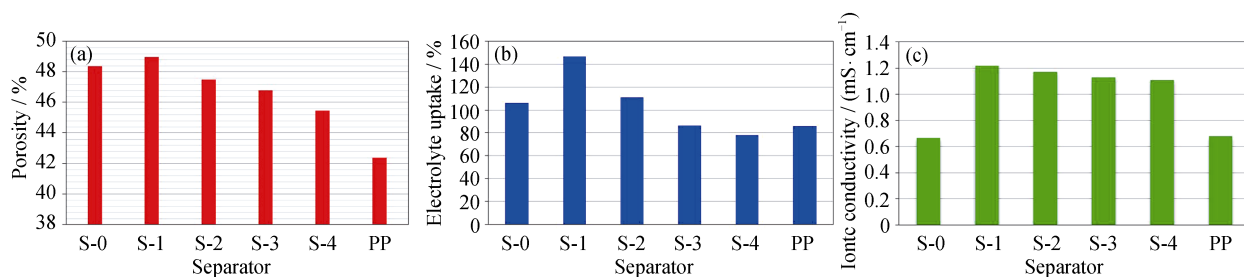


图 2 PET 基陶瓷隔膜及 PP 隔膜的孔隙率(a)、吸液率(b)和离子电导率(c)

Fig. 2 Porosity (a), electrolyte wettability (b), ionic conductivity (c) of PET-ceramic separator and PP separator

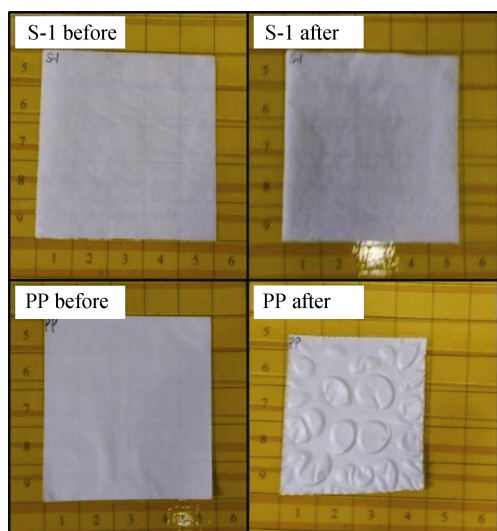


图 3 S-1 隔膜和 PP 膜的热稳定性

Fig. 3 Thermal stability of S-1 separator and PP separator

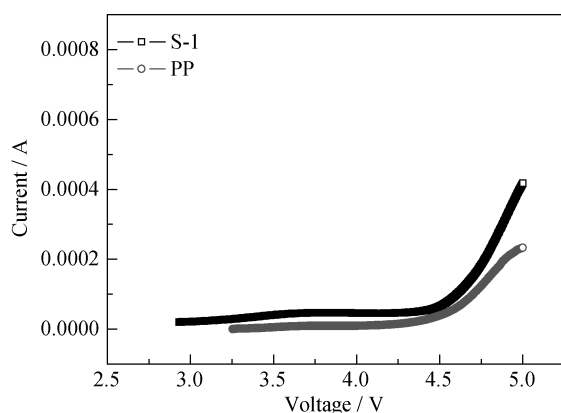


图 4 S-1 隔膜和 PP 隔膜的 LSV 曲线

Fig. 4 LSV curves of S-1 separator and PP separator

够宽的电化学稳定窗口, 可以应用于锂离子电池中。

由于 PET 基膜的大孔径高达 $40\ \mu\text{m}$, 容易使正负极直接接触, 导致内部微短路, 进而引起较大的自放电, 这是此类隔膜开发中必须突破的核心技术之

一。锂离子电池的开路电压与其荷电状态几乎呈线性——对应关系, 所以通常用电池充足电后开路电压与时间的关系来表征其自放电大小。S-1 陶瓷隔膜与 PP 隔膜的自放电检测结果如图 5 所示。由图 5 可见, S-1 陶瓷隔膜与 PP 隔膜组装电池的开路电压随时间的变化几乎相同, 说明浸涂两种不同种类、粒径的 SiO_2 、 Al_2O_3 (3:7, wt%) 后, S-1 隔膜的电子隔离性已与商业化的 PP 隔膜相当。

图 6 为不同隔膜组装电池的倍率和循环性能, 与 PP 隔膜相比, S-1 隔膜组装电池具有更好的倍率和循环性能。10C 倍率下, S-1 和 PP 隔膜的放电容量分别为 82.7 和 41.0 mAh/g; 100 次循环后, S-1 和 PP 隔膜的容量保持率分别为 93.9% 和 90.9%。这主要归因于陶瓷隔膜 S-1 具有高的吸液率和离子电导率, 从而提高电池的电化学性能。实验结果说明在充放电过程中, 浸涂法涂覆的陶瓷隔膜, 在正负极活性物质应力变化和体积膨胀收缩的状况下, 涂覆陶瓷与基膜仍然具有足够强的结合力。

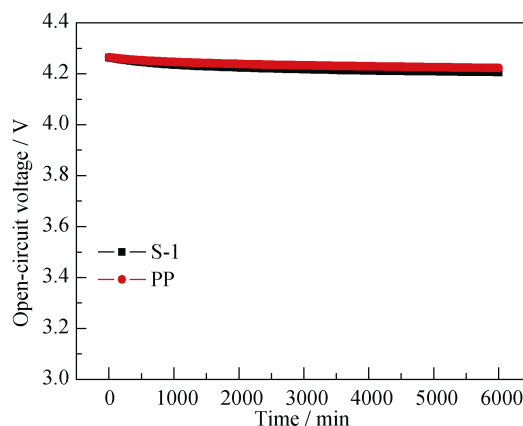


图 5 S-1 隔膜和 PP 隔膜组装电池的自放电曲线

Fig. 5 Self-discharge curves of cells fabricated with S-1 separator and PP separator

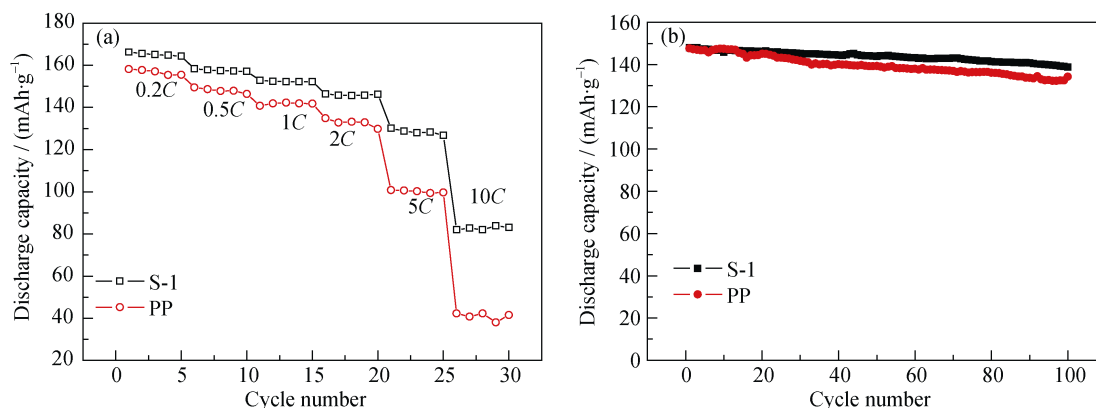


图 6 S-1 隔膜和 PP 隔膜电池的倍率(a)和循环(b)性能

Fig. 6 Rate capacity (a) and cycle performance (b) of cells fabricated with S-1 separator and PP separator

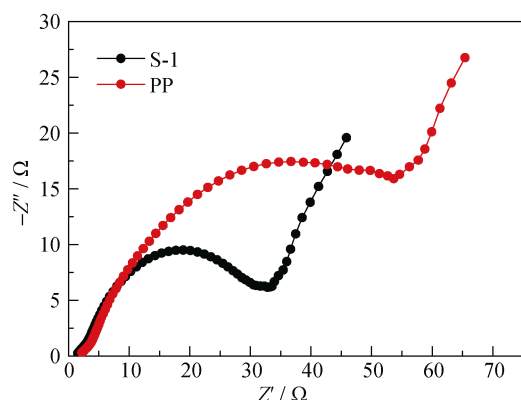


图 7 S-1 隔膜和 PP 隔膜电池的电化学阻抗谱

Fig. 7 Electrochemical impedance spectroscopy of cells fabricated with S-1 separator and PP separator

图 7 为不同隔膜组装成电池的电化学阻抗谱, 很明显, S-1 隔膜组装成的电池具有更低的电荷转移电阻(R_{ct}), 这与 S-1 隔膜具有更高的孔隙率和离子电导率的结果(图 2)相一致。同时, 较低的电化学反应阻抗会使电池具有更好的倍率性能。

3 结论

采用浸涂法在 PET 基膜上同时涂覆不同粒径的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷颗粒, 成功制备了 PET 基陶瓷隔膜。与商业化的 PP 隔膜相比, 该陶瓷隔膜具有更好的热稳定性、更高的孔隙率、吸液率、离子电导率, 及更低的电化学反应阻抗; 用其组装成的电池具有相同的自放电率、更高的倍率和容量保持率。另外, 该陶瓷隔膜的制备方法简便、使用的 PET 原料价格低廉, 这将对提高锂离子电池的安全性具有非常重要的推动作用。

参考文献:

[1] SHIN W K, KIM D W. High performance ceramic-coated separators prepared with lithium ion-containing SiO_2 particles for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, **226**: 54–60.

[2] FU D, LUAN B, ARUGE S, *et al.* Nano SiO_2 particle formation and deposition on polypropylene separators for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, **206**: 325–333.

[3] JEONG H S, CHOI E S, LEE S Y. Composition ratio-dependent structural evolution of SiO_2 /poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-coated poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite separators for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, **86**: 317–322.

[4] JEONG H S, HONGS C, LEE S Y. Effect of microporous structure on thermal shrinkage and electrochemical performance of Al_2O_3 poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) composite separators for lithium-ion batteries. *J. Membrane Science*, 2010, **364**(1/2): 177–182.

[5] LEE J, LEE C L, PARK K, *et al.* Synthesis of an Al_2O_3 -coated polyimide nanofiber mat and its electrochemical characteristics as a separator for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, **248**: 1211–1217.

[6] LEE Y S, JEONG Y B, KIM D W. Cycling performance of lithium-ion batteries assembled with a hybrid composite membrane prepared by an electrospinning method. *J. Power Sources*, 2010, **195**(18): 6197–6201.

[7] Orendorff C J. The role of separators in lithium ion cell safety. *The Electrochemical society interface*, 2012, **21**(2): 61–65.

[8] CHO J H, PARK J H, KIM J H, *et al.* Facile fabrication of nanoporous composite separator membranes for lithium-ion batteries: poly (methyl methacrylate) colloidal particles-embedded nonwoven poly (ethylene terephthalate). *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**: 8192–8196.

[9] LIANG X, YANG Y, JIN X, *et al.* The high performances of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated electrospun polyimide fibrous separator for lithium-ion battery. *J. Membr. Sci.*, 2015, **493**: 1–7.

[10] LI J, ZHANG J, ZHANG X G, *et al.* Study of the storage performance of a Li-ion cell at elevated temperature. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**: 927–934.