

文章编号:1006-3471(2001)02-0234-04

锂离子二次电池用隔膜的制备及其性质

任旭梅¹, 吴 锋^{1*}, 吴 川¹, 李汉军¹, 黄学杰²

(1. 北京理工大学, 化工与材料学院 北京 100081; 2. 中国科学院物理研究所, 固态离子实验室 北京 100080)

摘要: 本文采用倒相法制备了锂离子二次电池用的 PVDF-HFP 共聚物型多孔聚合物隔膜, 该聚合物膜具有良好的机械性能, 其孔隙率可达 75 %, 吸附电解液后增重 450 %, 电导率为 10^{-3} S/cm, 组装成电池后表现出良好的循环性能和较低的极化率。

关键词: 隔膜; 锂离子电池; 倒相法

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

随着信息、材料和能源技术的进步, 锂离子二次电池技术及其相关材料也得到迅速发展。对锂离子二次电池隔膜是其的重要组成部分。隔膜性能的优劣决定电池的界面结构、电池的内阻, 进而影响电池的容量、循环性能、充放电电流密度等关键特性, 可见, 性能优异的隔膜对提高电池的综合性能具有重要的作用。

目前, 在锂离子二次电池工业中广泛应用的微孔聚合物隔膜几乎全部采用 Celgard 法生产的微孔膜, 该方法主要是通过熔融挤出得到半结晶的聚合物薄膜, 然后对其进行拉伸, 以便在薄膜中产生许多微孔, 其制造过程不需要溶剂, 生产速率较高, 所用的高分子材料为聚丙烯 (PP) 和聚乙烯 (PE), 属最廉价的膜材料之一。但该种微孔膜也存在许多缺点, 如膜的裂缝孔径最长为 $0.4\ \mu\text{m}$, 最宽 $0.04\ \mu\text{m}$, 孔隙率最高仅为 40 %, 因吸液量低, 限制了锂离子迁移率的提高, 不利于电池的大电流充放; 同时, 聚丙烯延展性较差, 表面能低, 属于难粘塑料, 不利于与正、负极片的粘接, 隔膜与电极界面结合不紧密, 影响电池的能量密度; 此外, Celgard 法设备复杂, 制作成本较高, 价格也较昂贵, 电池的生产成本也相应上升^[1]。因此研究开发一种低成本, 制作工艺简单, 孔径尺寸适当和孔隙率高, 机械强度能满足要求的微孔聚合物隔膜对于提高电池性能和降低电池成本具有重要的实际意义。

聚合物为连续相的三维大分子网络凝胶的过程中制备而成的。本文采用倒相法^[2], 以 PVDF-HFP 的共聚物为主体, 以四氢呋喃 (THF) 为溶剂, 水为非溶剂, 通过调节聚合物与溶剂、非溶剂之间的配比, 控制温度、溶剂挥发速率、以及在非溶剂浴中的成膜时间等因素制得了适合于锂离子二次电池用的隔膜, 该聚合物膜具有良好的机械性能, 其孔隙率达 75 %, 吸附电

收稿日期: 2000-05-19; 收订日期: 2000-09-18

* 通讯联系人

基金项目: 国家 863 计划新材料领域项目 (863-715-Z32-18) 资助项目

解液后增重 450 %,电导率为 10^{-3} S/cm,组装成电池后证明表现出良好的循环性能和较低的极化率。

1 实验

1.1 PVDF 多孔隔膜的制备

将 PVDF-HFP 共聚物(美国 Elf Atochem 公司产品)与四氢呋喃(北京化工厂,分析纯),蒸馏水,按 10:80:10 的重量比混合,搅拌并在 50 °C 恒温 4 h,得到澄清粘稠的溶液,在光洁的玻璃上用 0.6 mm 的刮刀进行涂布,将涂好的薄膜连同玻璃一起放入水浴中,除去四氢呋喃,半个小时后取出,得到光滑平整的多孔 PVDF-HFP 薄膜,厚度约为 50 μm ,将该薄膜放入 50 的真空烘箱中干燥 24 h 后备用。

1.2 以 PVDF 为隔膜的锂离子半电池的组装

将 MCMB 与 PVDF 的环戊酮溶液在常温常压下混和成浆料,均匀涂布于作为集流体的铜箔衬底上,所得到的薄膜厚度约为 40 μm ,经 80 °C 真空干燥后(-0.1 Mpa),于 20 kg/cm² 下压紧,继续干燥 12 h。烘干后 MCMB 活性物质与 PVDF 的重量百分比为 95:5,然后将薄膜剪裁为面积为 0.6 cm² 的薄片备用。

将六氟磷酸锂(LiPF_6)溶解在体积比为 1:1 的乙烯碳酸酯/二乙基碳酸酯(EC/DEC)中,配成 1 mol/L 的有机液体电解液。

以金属锂为负极、PVDF 多孔薄膜为隔膜、MCMB(上过载或片)为正极采取叠层形式组装并注入有机液体电解液而成为原理电池(半电池)。

1.3 仪器

1)扫描电镜型号为 KYKY,扫描频率1 500 V,放大倍率 2 000 倍。

2)电导率采用交流阻抗法测量,仪器为惠普 HP4192A 型频率响应分析仪,频率范围为 5 ~ 13 MHz,测量温度 13 ~ 60 °C。

3)锂/碳电池的充放电性能采用蓝电 BTL-10 电池测试仪进行测试。

2 结果和讨论

图 1 为制得的多孔 PVDF 聚合物隔膜的扫描电镜照片,其厚度约为 50 μm ,孔隙率为 75 %,孔径为 0.7 μm ,具有良好的机械强度和吸附电解液的能力,其机械抗拉伸强度为 3.7×10^3 kg/cm²,吸附有机液体电解液的量可达自身重量的 450 %。

采用交流阻抗法以惠普 HP4192A 仪对吸附了有机液体电解液的 PVDF 聚合物隔膜的电导率

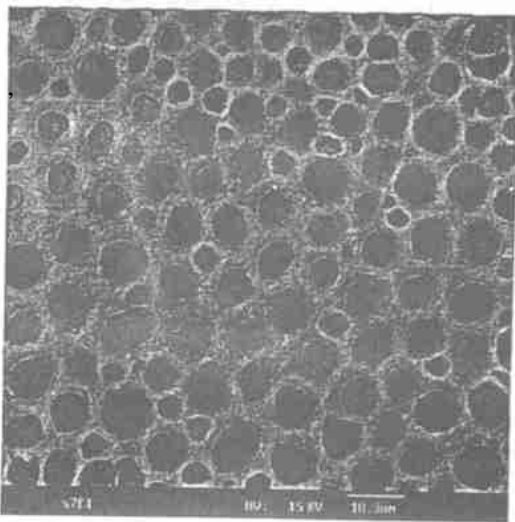


图 1 锂离子二次电池用的多孔 PVDF 聚合物隔膜的电镜照片

Fig. 1 The scanning electron microscopy of porous PVDF membrane used in lithium ion battery

进行测定,得出室温电导率为 $2.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,并且电导率随温度的升高而增加,符合阿累尼乌斯线性关系。

为了确定合成的 PVDF 多孔聚合物隔膜在组装电池中的循环性能及电学性质,我们在氩气保护手套箱中装了以金属锂为负极,MCMB 为正极,PVDF 多孔聚合物薄膜为隔膜的半电池,电解液为 1 mol/L 的 LiPF_6 (溶解在体积比为 1:1 的 EC/DEC 中)。半电池的开路电压为 3.3 V ,充放电电流密度为 0.2 mA/cm^2 ($\text{C}/10 \text{ rate}$),室温下于 $0.005 \sim 2.0 \text{ V}$ 之间循环第一周的充放电曲线见图 2。图 3 示出经 50 周循环充放电后的充量变化曲线。

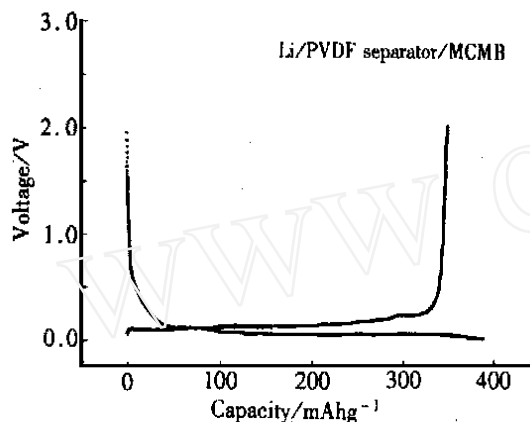


图 2 Li/PVDF 隔膜/MCMB 半电池第一周充放电曲线

Fig. 2 The first discharge and charge curves of Li/PVDF separator/MCMB

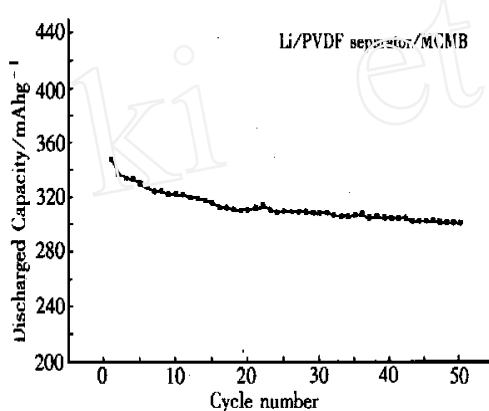


图 3 Li/PVDF 隔膜/MCMB 半电池经 50 周循环充放电的容量变化

Fig. 3 Capacity vs. cycle number

从图 3 可以看出,半电池的最初容量为 347 mAh/g ,循环 50 周以后容量为 302 mAh/g ,第一周的效率为 89.6% ,第一周的不可逆容量损失主要是由于电极表面发生不可逆副反应所引起的^[3],对于碳材料,当锂嵌入时,电解质溶液中的有机溶剂和锂盐均可能从电极得到电子,发生还原反应,从而在电极表面形成了对电子绝缘而对离子导电的固体电解质层 (SEI),因此,容量损失主要来自于 SEI 膜的形成。而第一周之后的循环效率接近于 100% 。

3 结 论

本文采用倒相法合成了 PVDF 多孔聚合物隔膜,该聚合物隔膜在浸渍了有机液体电解质以后 (LiPF_6 in EC/DEC (1:1 by vol)),具有良好的离子电导率和机械性能,组装成原理电池 (半电池) 具有良好的循环性能,且制备工艺简单,易于大批量生产。

Preparation and Properties of Separator for Lithium-ion battery

REN Xu-mei¹, WU Feng¹, WU Chuan¹, LI Han-jun¹, HUANG Xue-jie²

(1. School of Chem. Engin. and Materials Sci., Beijing Inst. of Techn., Beijing 100081, China;

2. Lab. for Solid State Ionics, Inst. of Phys., Chinese Acad. of Scie., Beijing 100080, China)

Abstract: Lithium-ion batteries are well adapted to the new multimedia applications. PP/PE based microporous film is commonly used as separator in commercial lithium ion batteries. Here we report a microporous film which is superior to the commercial available separator. The microporous PVDF polymer separators were prepared by the phase inversion process. The pore size of the separator is $\varnothing 7 \mu\text{m}$, and its porosity is 75 %. The membrane in $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC}$ showed high ionic conductivity (above 10^{-3} S/cm at room temperature), and good mechanical properties (10^3 kg/cm^2). The half-cells consisted of Li/PVDF separator/MCMB showed excellent cycling characteristics and the stable discharge capacity is 302 mAh/g.

Key words: Separator, Lithium ion battery, PVDF, Phase inverse

References:

- [1] Kesting R E. Synthetic Polymeric Membranes. Second Edition[M]. New York: John Wiley and Sons, 1985.
- [2] Gu H, Huang X J, Cheng L Q, et al. Preparation of separator for lithium-ion battery[P]. China Patent: 00107243.9.
- [3] Fong R, Sacken U, Dahn J R. Studies of lithium intercalation into carbons using non-aqueous electrochemical cells[J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137: 2 009.