

聚酰亚胺静电纺隔膜的电化学性能

周近惠¹, 焦晓宁^{1,2}, 康卫民¹

(1. 天津工业大学 纺织学部, 天津 300387; 2. 天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387)

摘要: 通过静电纺丝和热亚胺化处理制备热固性聚酰亚胺(PI)纳米纤维膜, 并研究隔膜的力学性能及在2种充电截止电压(常用的4.2 V和高电压4.4 V)下的电化学循环性能. 结果表明:PI纳米纤维的平均直径为276 nm, 作为隔膜的孔隙率高达92%, 且其吸液率远远高于商业用Celgard2400隔膜; 0.2C/0.2C速率50次充放电循环下, 2种电压范围下的容量保持率均在80%以上, 且在2.8~4.4 V高电压下的容量保持率高达91.6%, 明显优于Celgard2400; 在2种电压范围内, 随着放电倍率的增大, 其比容量衰减较Celgard2400隔膜缓慢, PI膜表现出更优异的倍率性能.

关键词: 静电纺; 聚酰亚胺; 纳米纤维; 锂电隔膜; 电化学性能

中图分类号: TS102.54; TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2014)01-0015-05

Electrochemical properties of electrospun polyimide membrane for lithium ion battery

ZHOU Jin-hui¹, JIAO Xiao-ning^{1,2}, KANG Wei-min¹

(1. Division of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. Key Laboratory of Advanced Textile Composites of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The thermosetting polyimide (PI) nano-fibers based nonwoven membrane is prepared by electrospinning technique and followed by thermal imidization. The physical and mechanical properties of PI nano-fibers based nonwoven separators are tested and the electrochemical performance of the PI membrane for lithium ion battery at different charge cut-off voltage (herein, common voltage 4.2 V and higher 4.4 V) is investigated. The results show that the average diameter of PI nano-fibers is as fine as 276 nm; the porosity of PI nano-fibers based nonwoven separators is up to 92% and they exhibit better wettability for the polar electrolyte compared to the commercial Celgard 2400 membrane; After 50 cycles at 0.2C/0.2C charge and discharge rate, the capacity retention ratio of the cell assembled with PI nano-fibers based nonwoven separators at both voltage range is higher than 80%, especially that of 4.4 V charge is up to 91.6%, which are obviously superior to commercial Celgard 2400 membrane; moreover, the special capacity of PI separators fades slower than Celgard 2400 membrane with the increase of discharge rate at both situation.

Key words: electrospinning; polyimide; nano-fibers; membrane for lithium ion battery; electrochemical properties

锂离子电池作为一种可持续的高能量绿色二次电池,已广泛应用于智能移动设备、电动车、混合动力汽车、不间断电源以及太阳能发电系统等新能源领域^[1-5]. 这些领域不仅要求电池具有高能量密度和功率密度,而且同时要求其具有高耐热性能,以保证电池更高的安全性.PI是一种新型耐高温材料,在-200~300℃下能长期使用.Park等^[2-3]将凝胶聚合物PI涂层

到钴酸锂正极材料表面,所得正极材料能为电池提供更高的比容量,且明显改善锂电的高压性能和热稳定性;程楚云^[6]通过高速气电纺丝技术制备了高性能聚酰亚胺锂电隔膜,提出该膜可作为很好的锂离子电池隔膜,但未对PI隔膜的电化学性能进行研究.有研究者^[7-8]通过静电纺丝法制备了耐高温PI锂电隔膜,得出PI隔膜在500℃下仍很稳定,但仅在充放电范围为

收稿日期: 2013-09-30 基金项目: 国家自然科学基金项目(51102178)

第一作者: 周近惠(1988—),女,硕士研究生.

通信作者: 焦晓宁(1958—),女,教授,硕士生导师. E-mail: xiaoningj@tjpu.edu.cn

2.5~4.0 V 的条件下,研究了电池的循环性能和安全性。然而,电池在实际工作中的电压会高于 4.2 V,其稳定性和高温安全性能尤为重要。本文将静电纺丝和热亚胺化处理制备的 PI 纳米纤维膜作为锂电隔膜,研究其各项物理性能、离子电导率以及在常用充放电电压范围 2.8~4.2 V 和高电压范围 2.8~4.4 V 下的电化学性能,重点分析了高压范围(2.8~4.4 V)下的电化学性能,并与商业化聚烯烃 Celgard2400 隔膜(以下简称 PP 膜)进行对比分析,以体现 PI 纳米纤维膜作为高压锂离子电池隔膜的优势。

1 实验部分

1.1 原料

均苯四甲酸二酐(PMDA),4,4'-二氨基二苯醚(ODA),郑州阿尔法化工有限公司产品;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),天津市光复科技发展有限公司产品;1 mol/L 电解液,天津金牛电源材料有限公司产品。

1.2 PI 纳米纤维隔膜的制备

将一定量 ODA 置于三口烧瓶中,加入一定量的 DMAC,进行机械搅拌后,再分批加入 PMDA,持续搅拌后将体系置于 70 °C 水浴锅中降解 40 min,冷却后用标准筛过筛,得到质量分数为 16% 的聚酰胺酸(PAA)溶液,静置。用 PAA 溶液进行静电纺丝,制得 PAA 纳米纤维膜。然后置于真空干燥箱中 60 °C 干燥 4 h,再在 SX3-4-13 型智能纤维电阻炉中进行热亚胺化处理得到 PI 纳米纤维非织造膜,以下简称 PI 膜。

1.3 隔膜性能测试

1.3.1 PI 膜力学性能

采用 HitachiS-4800 场发射扫描电子显微镜对 PI 膜进行观察表征,并利用 Image-ProPlus 图像处理软件对 PI 膜电镜图进行直径测量。用济南兰光 CHY-C2 型厚度仪进行厚度测定。采用英斯特朗公司的 Instron 3369 电子万能试验机进行拉伸性能测试。

采用吸液法测定隔膜孔隙率 P。P 的计算公式为:

$$P = \frac{m/\rho}{m/\rho + m_0/\rho_p} \times 100\%$$

式中:m 为 PI 膜吸收正丁醇的质量(g); m_0 为烘干后的质量(g); ρ 为正丁醇密度(g/cm^3); ρ_p 为材料密度(g/cm^3)。

将称量好的 PI 膜在电解液中浸泡 2 h 后取出,用滤纸吸去表面多余的电解液,称重。整个过程在伊特克斯手套箱 Lab2000 中进行。吸液率公式为:

$$\xi = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100\%$$

式中: M_0 和 M 分别为干膜和浸渍电解液后湿膜的质量(g)。

1.3.2 电化学性能测试

采用交流阻抗法对“钢片/电解质膜/钢片”的扣式电池测定隔膜的本身电阻 R_b ,仪器为北京华科的 CHI660D 电化学工作站,测试条件:交流微扰振幅 5 mV,频率范围 1~10⁵ Hz,温度范围 25~90 °C。再通过

$$\sigma = \frac{d}{R_b \cdot S}$$

式中: σ 为电解质膜的离子电导率(S/cm);d 为隔膜厚度(cm); R_b 为隔膜的本身电阻(Ω);S 为不锈钢电极的面积(cm^2)。

分别以 PI 膜和 PP 膜为隔膜,钴酸锂为正极,锂片为负极,在手套箱中组装 CR2032 型扣式实验电池。在武汉力兴电池程控测试仪上测试电池的性能,倍率放电性能测试时,电池先以 0.2C 恒流充电,再在特定电流下放电,循环性能均采用 0.2C/0.2C 的倍率,循环 50 次。充放电电压范围分 2 种进行测试:2.8~4.2 V 和 2.8~4.4 V。

2 结果与讨论

2.1 物理机械性能分析

图 1 为 PI 膜的 SEM 图。

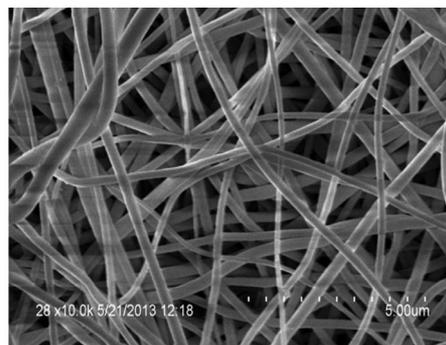


图 1 PI 膜表面形貌

Fig.1 Surface morphology of PI membrane

从图 1 中可看出,纤维表面光滑无珠丝,杂乱排列成三维多孔网状结构。图 2 为 PI 膜纤维的直径分布图,其平均直径为 276 nm。

表 1 为 PI 膜的基本力学性能。

静电纺丝法制备的纤维直径为纳米级,具有极高的比表面积和体积比^[9],隔膜孔径小且均匀分布,故孔隙率达到 92%,远远高于商业化聚烯烃隔膜。PI 膜的吸液率亦远高于 PP 膜,这是由于:一方面 PI 分子链中含有相对极性较强的酰亚胺结构,对电解液有很好

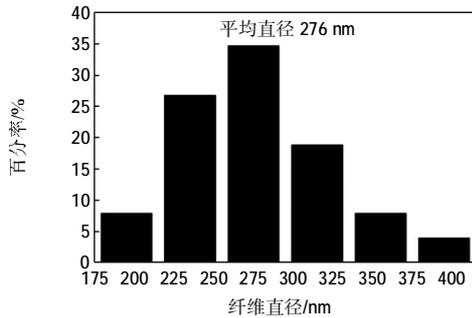


图 2 PI 膜上纳米纤维的直径分布图

Fig.2 Diameter distribution of nano-fibers on PI membrane

表 1 PI 膜的基本物理性能

Tab.1 Basic physical properties of PI membrane

性能	厚度/ μm	孔隙率/%	吸液率/%	断裂强度/MPa
PI	30	92	1 262	纵、横向 34
PP	25	41	117	纵 142, 横 14

的浸润性^[7];另一方面 PI 膜具有高比例的三维互通纳米孔径结构,能容纳并吸收更多的电解液.本文中 PI 纳米纤维是采用圆盘旋转接受,故其纵、横向拉伸强力一致. PI 膜的断裂强度为 34 MPa,虽远低于 PP 膜纵向断裂强度 142 MPa,但比其横向强度 14 MPa 高 1 倍多. 各向同性的拉伸强力能为锂离子电池在制备、包装及循环使用过程中提供更高的安全性.

2.2 电化学性能分析

2.2.1 离子电导率

图 3 所示为 PI 膜的离子电导率随温度 T 变化的曲线.

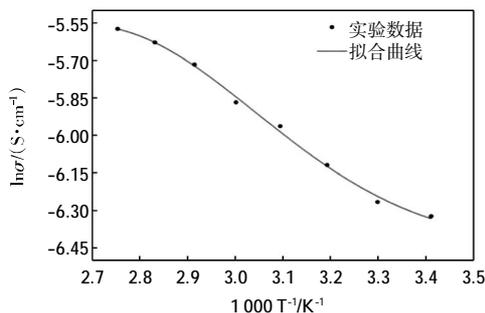


图 3 PI 膜的离子电导率随温度的变化

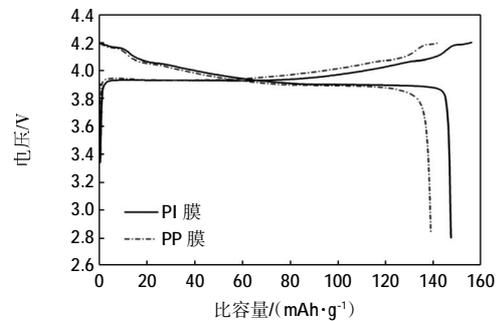
Fig.3 Ionic conductivities of liquid electrolyte-soaked PI membrane with increased temperature

PI 膜常温离子电导率为 1.795 mS/cm, 90 °C 时为 3.794 mS/cm. 满足锂离子电池的要求 (10^{-3} S/cm), 且明显高于常用的商业 PP 膜 (常温离子电导率 0.640 mS/cm). 这是因为:一方面, PI 膜的结晶度相对较低, 而离子主要运动于无定形区, 故加速了离子传导^[7]; 另一方面, 该隔膜具有更高的孔隙率和吸液率, 能更好地浸

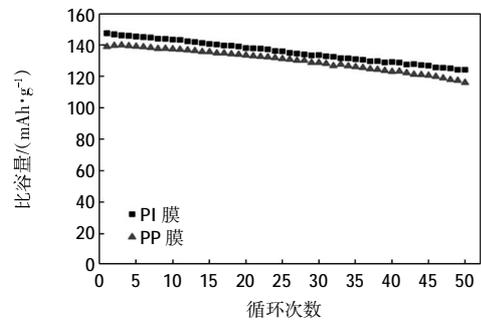
润更多的电解液. 随着温度的升高, 聚合物链段运动越活跃, 增大了离子运动空间, 且运动速度变快, 进而离子电导率显著增大^[10].

2.2.2 循环性能

图 4(a)为分别以 2 种隔膜组装扣式电池, 在 0.2C/0.2C 充放电速率和电压范围 2.8~4.2 V 下的首次充放电曲线. 以 PI 膜和 PP 膜为隔膜的电池首次放电容量为 147.4 mAh/g 和 138.9 mAh/g, 且 PI 膜电池的放电曲线更平坦. 这是因为静电纺丝法制备的纳米结构材料具有致密的互通纳米孔径、极高孔隙率、高比表面积, 对电解液更易润湿, 进而具有更高的离子电导率和足够的机械性能, 能在较大程度上提高锂离子电池的电化学性能^[9-10].



(a) 首次充放电曲线



(b) 放电容量曲线

图 4 2.8~4.2 V, 0.2C/0.2C 速率下 PI 膜与 PP 膜组装电池的循环性能

Fig.4 Cycle performance of cells assembled with PI and PP membrane at same charge and discharge current density of 0.2C under a voltage 2.8-4.2 V

图 4(b)为 2 种隔膜组装的电池在 0.2C/0.2C 模式下充放电 50 次循环的放电容量曲线, 50 次循环后容量分别为 125.4 mAh/g 和 118.8 mAh/g, 容量保持率均保持在初始容量的 80% 以上, 表明在锂电常用电压范围内, PI 膜比 PP 膜具有更稳定的放电性能.

图 5(a)为 2 种隔膜在电压范围 2.8~4.4 V 下的首次充放电曲线. 以 PI 膜为隔膜的电池的首次放电容量

为 196.6 mAh/g, 远远高于 PP 膜 163.96 mAh/g. 在高压范围内, PI 膜电池的充、放电深度远远高于 PP 隔膜电池. 一般情况下, 高电压下活性物质反应加快, 会产生较多热量, 电池内温度随着循环次数的增加而上升, 这一方面加速电池容量衰减, 另一方面, 若隔膜热性能较差, 则会导致隔膜热收缩, 引起电池内部短路而发生爆炸等危险事故. 但从图 5(b) 得出, 50 次循环放电后, PI 隔膜电池容量为 180.1 mAh/g, 亦远远高于 PP 膜电池 (138.1 mAh/g), 容量保持率分别为初始放电容量的 91.6% 和 84.3%. 这是因为 PI 作为一种耐高温材料, 能承受高电压下电池内部的热量, 使循环稳定进行, 而 PP 膜为常用的聚丙烯材料, 耐热性能较差, 且易引起较大程度的欧姆极化, 导致容量衰减加速, 且波动较大.

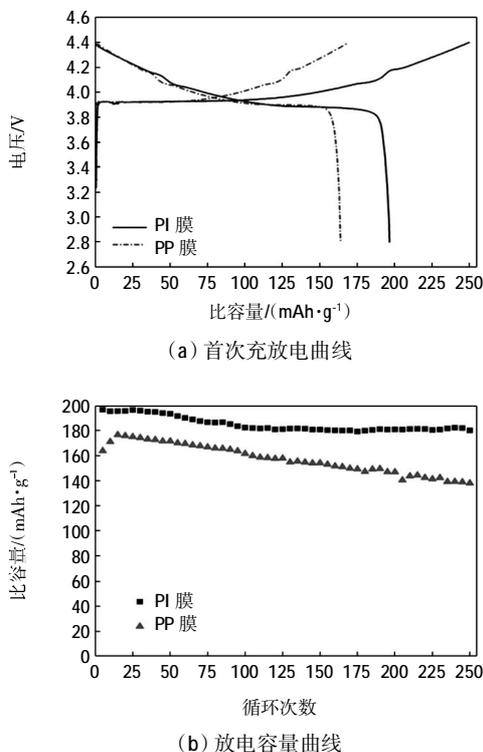


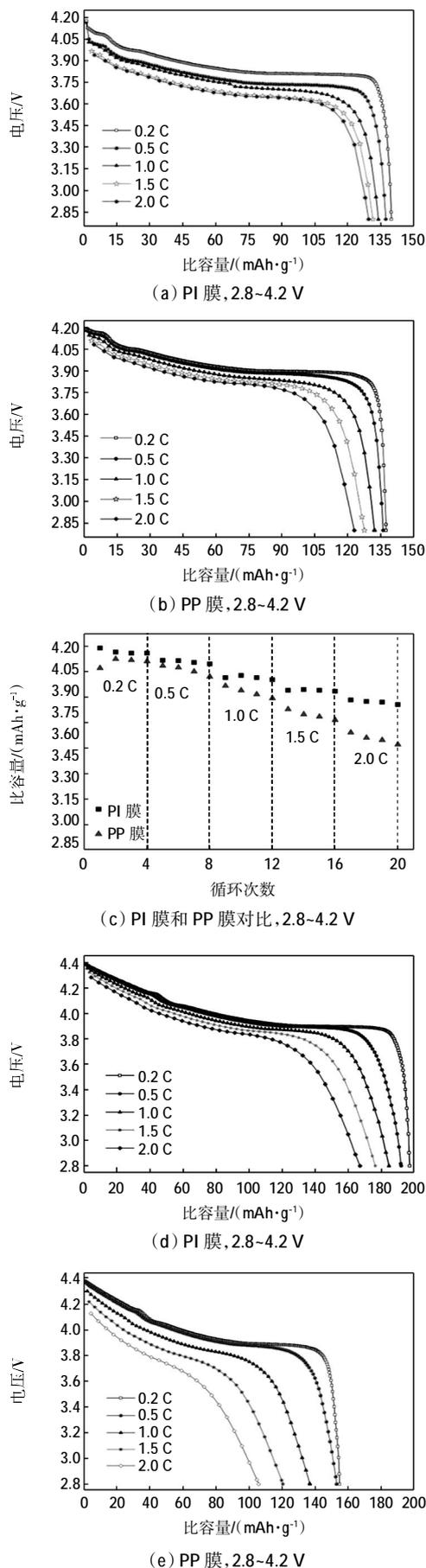
图 5 2.8~4.4 V, 0.2C/0.2C 速率下 PI 膜与 PP 膜组装电池的循环性能

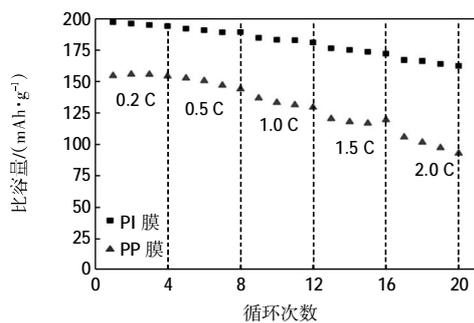
Fig 5 Cycle performance of cells assembled with PI and PP membrane at same charge and discharge current density of 0.2C under a voltage 2.8~4.4 V

以上分析表明, PI 膜在常用充放电电压范围 2.8~4.2 V 和高压范围 2.8~4.4 V 均表现出优异的循环性能, 尤其是高电压范围具有更好的电化学性能.

2.2.3 倍率性能

倍率性能是锂离子电池循环性能和大电流放电性能的一个重要指标. 图 6 为 2 种电压范围内, 2 种隔膜的倍率放电曲线. 由图 6 可以看出, PI 膜电池的放





(f) PI膜和PP膜对比, 2.8~4.4 V

图 6 PI膜和PP膜电池的倍率放电曲线

Fig. 6 Discharge C-rate profiles of cells assembled with PI and PP membrane

电容量(图 6(a))比 PP 隔膜的(图 6(b))高,随着放电倍率的增大,差距越大,且 PI 膜电池容量衰减(图 6(c))明显较慢,这可以从前面的 PI 隔膜形态分析、孔隙率、离子电导率等分析结果得到解释^[1],表明在常压范围内,PI 膜比 PP 膜具有更好的倍率性能.图 6(d-f)表明,在高压范围 2.8~4.4 V 内,PI 膜电池的放电容量远远高于 PP 膜电池,且其放电平台也更为稳定,这是由于:一方面,在静电纺丝过程中,聚合物溶液在高速电场力牵伸下来不及形成片晶结构,得到的纳米纤维的结晶度较低,从而有助于锂离子快速迁移,提高离子的离子电导率和电化学稳定性^[9,12];另一方面,PI 膜具有互通纳米孔径和对电解液更好的润湿性及保液性,表现出更高的离子电导率,倍率循环过程中欧姆电阻增加较慢^[13],从而锂离子能快速顺畅地往返于正负极之间以达到更大的比容量.此外,电池在高电压、高倍率放电过程中,其局部温度会迅速升高,而高热稳定性的 PI 膜能保护负极固体电解质(SEI)膜并防止其分解,避免安全事故的发生.此项测试结果表明,PI 膜是一种高电压和高倍率锂离子电池隔膜的理想材料.

3 结 论

本文通过对静电纺丝法制备的耐高温 PI 膜的物理机械性能和 2 种充电截止电压(常用的 4.2 V 和高压 4.4 V)下的电化学性能进行测试,并与商业化聚烯烃隔膜对比,得出以下结论:

(1) PI 膜的基本物理性能远远优于 PP 膜.其纳米纤维的平均直径为 276 nm,孔隙率高达 92%,吸液率为 1 262%,纵横向断裂拉伸强度达到 34 MPa.

(2) PI 隔膜常温离子电导率为 1.795 mS/cm,明显高于 PP 隔膜(0.640 mS/cm),且随着温度的升高,离子

电导率明显增大.

(3) 在 2 种充放电电压范围内(2.8~4.2 V 和 2.8~4.4 V)PI 膜均表现出优异的循环性能和倍率性能,尤其是在高电压范围下具有更好的电池性能,说明 PI 膜在高电压、高功率锂离子电池方面比商业化 PP 隔膜具有更明显的优势.

参考文献:

- [1] 吴宇平,袁祥云,董超,等.锂离子电池——应用于实践[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [2] PARK J H, CHO J H, KIM J S, et al. High-voltage cell performance and thermal stability of nanoarchitected polyimide gel polymer electrolyte-coated LiCoO₂ cathode materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 86: 346-351.
- [3] PARK J H, KIM J S, SHIM E G, et al. Polyimide gel polymer electrolyte-nanoencapsulated LiCoO₂ cathode materials for high-voltage Li-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12: 1099-1102.
- [4] FERGUS J W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (15): 4554-4569.
- [5] 孙美玲,唐浩林,潘牧.动力锂离子电池隔膜的研究进展[J].*材料导报 A:综述篇*, 2011, 25(5): 44-50.
- [6] 程楚云.通过高速气电纺丝技术制备高性能聚酰亚胺纳米纤维膜[D].南昌:江西师范大学,2009.
- [7] JIANG Wen, LIU Zhihong, KONG Qingshan, et al. A high temperature operating nanofibrous polyimide separator in Li-ion battery [J]. *Solid State Ionics*, 2013, 232: 44-48.
- [8] MIAO Y E, ZHU G N, HOU H Q, et al. Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 82-86.
- [9] DONG Z X, SCOTT J K, WU Y Q. Electrospinning materials for energy-related applications and devices [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(11): 4886-4904.
- [10] 梁银峰.基于静电纺纤维的先进锂离子电池隔膜材料的研究[D].上海:东华大学,2011.
- [11] LEE J R, WON J H, KIM J H, et al. Evaporation-induced self-assembled silica colloidal particle-assisted nanoporous structural evolution of poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite separators for high-safety / high-rate lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216: 42-47.
- [12] BAJI A, MAI Y W, WONG S C, et al. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties [J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(5): 703-718.
- [13] JEONG H S, CHOI E S, KIM J H, et al. Potential application of microporous structured poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) / poly(ethylene terephthalate) composite nonwoven separators to high-voltage and high-power lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 5201-5204.