

[会议综述]

www.whxb.pku.edu.cn

锂离子电池隔膜的研究进展

邓正华 李仁贵 王璐 邓佳闽 高建东
马志刚 杜鸿昌 索继栓*

(中国科学院成都有机化学有限公司, 成都 610041)

摘要: 综述了锂离子电池隔膜制备方法的研究进展. 重点介绍了微孔聚合物锂离子电池隔膜的制备方法, 结构、性能及其对电池性能的影响, 展望了锂离子电池隔膜的改进方向及其发展前景.

关键词: 锂离子二次电池; 隔膜; 微孔聚合物隔膜; 制备方法; 结构与性能
中图分类号: O646

Research and Development of Separators for Lithium-ion Battery

DENG Zheng-Hua LI Ren-Gui WANG Lu DENG Jia-Min GAO Jian-Dong
MA Zhi-Gang DU Hong-Chang SUO Ji-Shuan*

(Chengdu Organic Chemical Company, Chinese Academy of Science, Chengdu 610041)

Abstract: The research progress in the preparation methods of the separators for lithium-ion secondary batteries was summarized. The preparation methods, structure and performance of the micro pores polymer separators for Li-ion batteries were introduced. Its effect on the performance of the battery was also presented.

Key Words: Lithium-ion secondary battery; Separator; Micro pores polymer separator; Preparation method; Structure and performance

隔膜是电池重要原材料之一. 它的微孔结构、物理性能、化学特性、热性能等与电池性能有密切的相关性. 对于锂离子电池的隔膜, 由于锂离子电池具有工作电压高, 正极材料的氧化性和负极材料的还原性较高, 锂离子电池隔膜材料与高电化学活性的正负极材料应具备优良的相容性, 同时还应具备优良的稳定性、耐溶剂性、离子导电性、电子绝缘性、较好的机械强度、较高的耐热性及熔断隔离性^[1-2]. 隔膜的物理、化学特性取决于隔膜材料的材基, 不同材基制备的隔膜具有不同的物理、化学特性, 因而在电池中表现出较大差异的电池性能. 隔膜的制备工艺也是根据隔膜材基的物性采用相应的隔膜制备技术. 锂离子电池经十多年的发展, 其他关键材料(如正极、负极、电解液等)得到了较好的发展, 唯有隔膜材料品种相对发展滞后^[3]. 锂离子电池隔膜发展较慢, 是

由于锂离子电池的特殊性, 它除了需要满足锂离子电池诸多的使用要求, 还应能够满足制膜工艺的可行性. 不同制膜工艺产生不同微孔结构的隔膜, 隔膜材料的研究与开发不是单一的材料性能的研究, 而是多学科交叉研究, 涉及的影响因素是综合性的.

1 隔膜的制备方法与微孔结构

电池隔膜的制备工艺是根据聚合物树脂的物理、化学特性采用相应的微孔聚合物膜的制备技术, 不同的制备技术决定了隔膜的微孔结构.

聚烯烃树脂具有很好的热塑性、机械强度及耐溶剂性. 微孔聚烯烃膜的制备可采用机械双向拉伸(干法)和溶剂萃取法(湿法)工艺技术. 同样是聚烯烃材料由干法或湿法制备的微孔聚合物膜, 其微孔结构显著不同(如图 1 所示)^[4].

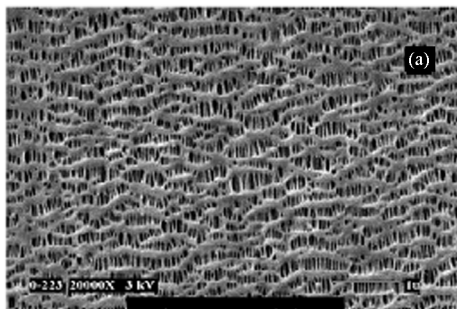
*Corresponding author. Email: jssuo@cioc.ac.cn

聚偏氟乙烯(PVDF)及其衍生物只有在增塑剂存在下,才具有成膜性.含有增塑剂的PVDF膜自粘连性大,而且机械强度较低,工艺可操作性差,不能像聚烯烃树脂一样单独制备成微孔聚合物膜.这类微孔聚合物膜的制备方法基本采用将含增塑剂的PVDF膜与电池正负极极片通过热粘合制成干电芯,然后使用有机溶剂萃取干电芯,形成与正负极复合的PVDF微孔聚合物膜.为了解决PVDF微孔聚合物膜制备技术难点,使之能像微孔聚烯烃膜一样,单独成膜,提高电池制备的可操作性,将PVDF溶液涂覆在微孔聚烯烃膜上,然后采用溶剂萃取法或倒相成膜法制备微孔复合膜(如图2所示).

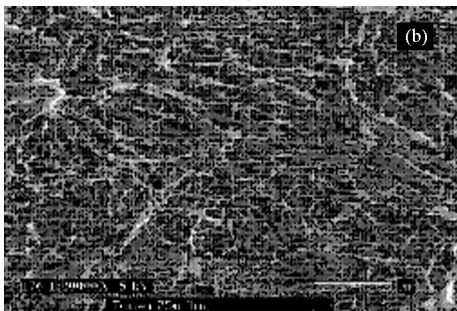
除了微孔聚烯烃和PVDF膜外,Zhang等人^[9]开发了采用倒相成膜法制备P(AN-MMA)微孔膜,德国的德古萨公司开发了以PET无纺布为支撑体的陶瓷多孔膜.

中科院成都有机化学公司采用丙烯腈单体在EVA(ethylene-vinyl acetate copolymer)溶液中合成聚丙烯腈胶体,然后进行流延成膜,挥发溶剂后可直接获得聚丙烯腈胶体粒子构成的微孔聚合物膜(如图3所示).

2 微孔聚合物膜与电解液的相溶性及对电池性能的影响



干法膜



湿法膜

图1 微孔聚烯烃膜的SEM照片

Fig.1 SEM images of battery separators prepared by poly-alkene

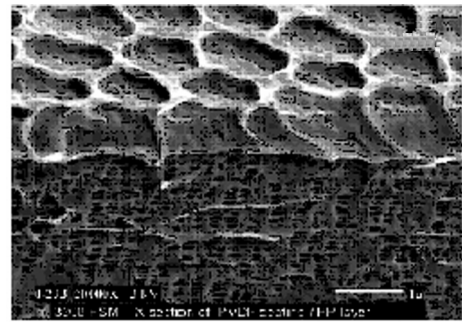


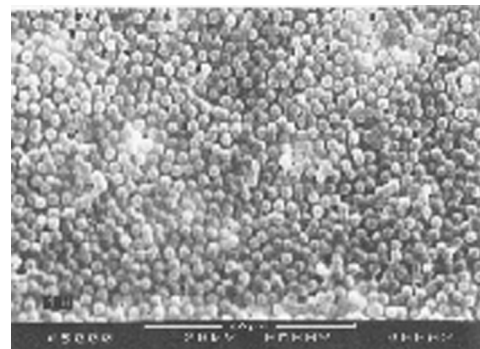
图2 PVDF、聚烯烃微孔复合膜的SEM照片

Fig.2 SEM image of battery separators prepared by poly-alkene and PVDF

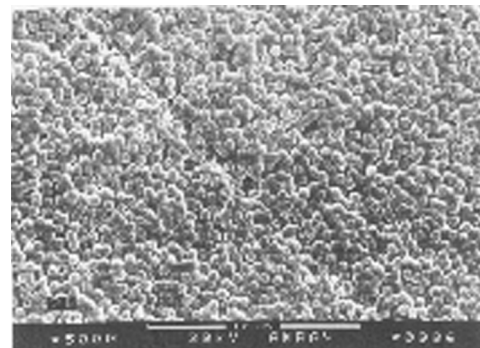
聚烯烃树脂是一种非极性材料,在电池中它与强极性的电解液不相溶,微孔聚烯烃膜只是起正负极间机械隔离作用.

含氟和腈基等基团的聚合物是极性较大的高分子材料,它与电解液具有很好的相溶性,隔膜与电解液良好的相溶性可使极性聚合物膜形成具有较高离子导电率的凝胶聚合物电解质,凝胶聚合物电解质在电池中既是离子传导的固态介质也是正负极的隔离膜.

微孔聚合物膜与电解液相互作用的差异,从而使得锂离子电池具有液体锂离子电池和锂聚合物电



(a) 增塑前



(b) 增塑后

图3 聚丙烯腈胶体微孔聚合物膜的SEM照片

Fig.3 SEM images of a porous gel PAN membrane

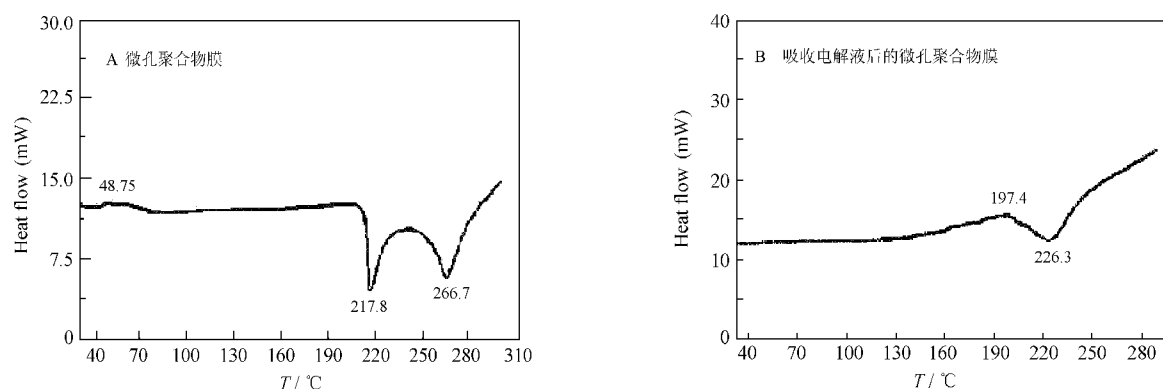


图4 腈基微孔聚合物膜的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of porous polymer membrane

池之分. 对于液体锂离子电池, 电池内部自始至终存在着流动的液体电解液, 在充放电循环使用过程中电解液不可避免地会与正负极材料发生氧化还原副反应, 消耗电池中的电解液, 导致电池贫锂, 从而产生下列两种安全隐患:

(1) 电池贫锂引起电池极化增大, 由于电池极片面积大, 不同区域的贫锂液程度差异导致区域极化电压差异. 在电池充电过程中, 极化电压大的区域易发生锂离子沉积结晶几率较大, 当锂结晶达到某一尺寸时, 可能刺穿隔膜, 引起电池内部短路, 引发电池爆炸.

(2) 电池贫锂液可能导致隔膜存在无电解液的干区, 由于锂离子电池充放电电压高达 4.2 V, 电池隔膜薄(一般仅为 25 μm), 无电解液的隔膜干区此时承受的电场强度达到 1680 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$, 因此, 隔膜干区易发生静电击穿现象, 从而产生电池内部静电击穿短路, 引起电池爆炸.

对于锂聚合物电池, 使用的隔膜都是含有强极性基团(如—F, —CN, —O—, —COOR 等)的高分子基体, 含有极性基团的高分子与极性电解质溶液具有良好的相溶性, 可形成聚合物溶胶; 而极性基团与极性溶剂可形成化学缔合相互作用, 从而使电池中的电解质呈固态, 并能保持良好的湿润状态, 因此锂聚合物电池在安全性和循环寿命方面远优于液体锂离子电池. 所谓的锂聚合物电池与液体锂离子电池其本质的差别在于二者使用的电池隔膜物化性质的不同.

锂聚合物电池对凝胶聚合物电解质的性能要求很高, 不但对电解液的有机溶剂分子要求具有很强的相互作用和化学缔合性, 而且对电解液的锂盐溶质要求具有较高的络和性, 能促进锂盐溶解与溶剂

化; 同时, 要控制高分子基材的凝胶化程度, 防止凝胶聚合物电解质、电解液渗出和凝胶体系产生较高的粘滞性, 导致电极/凝胶聚合物电解质界面处形成高阻层.

聚合物电解质的基本特征是聚合物基体中所含有的具有给电子能力的官能团与掺杂的可离解的金属阳离子能形成配位键的络合物. 中国科学院成都有机化学有限公司开发的腈基微孔聚合物膜中含有未成键的孤对电子的腈基—CN, 腈基具有提供参与配位成键的能力, 它能够与微孔聚合物膜所吸收的有机电解液中的锂离子形成络合物.

图 4 是腈基微孔聚合物膜吸收电解液前后的 DSC 曲线比较. 腈基微孔聚合物膜在 217.8 和 266.7 $^{\circ}\text{C}$ 出现两个吸热峰, 膜材料中可能存在 EVA 与 PAN 均聚物和 EVA-g-PAN 接枝共聚物, EVA 树脂的熔点约 60–80 $^{\circ}\text{C}$, 在 DSC 曲线中在此温度范围内并没有出现明显的熔融吸热峰. EVA-g-PAN 接枝共聚物的熔点是介于 EVA 与 PAN 熔点之间, 显然 217.8 $^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰可归属于 EVA-g-PAN 接枝共聚物的熔融峰, 266.7 $^{\circ}\text{C}$ 为 PAN 均聚物的熔融峰. 腈基

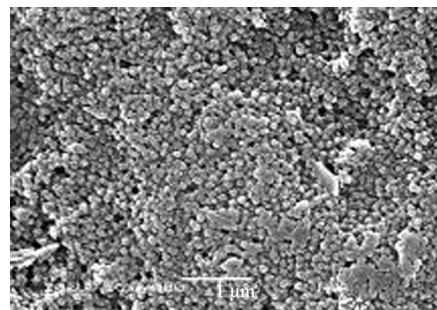


图5 水性聚合物胶体制备的微孔聚合物膜 SEM 图片

Fig.5 The SEM image of a porous membrane prepared by aqueous gel-polymer

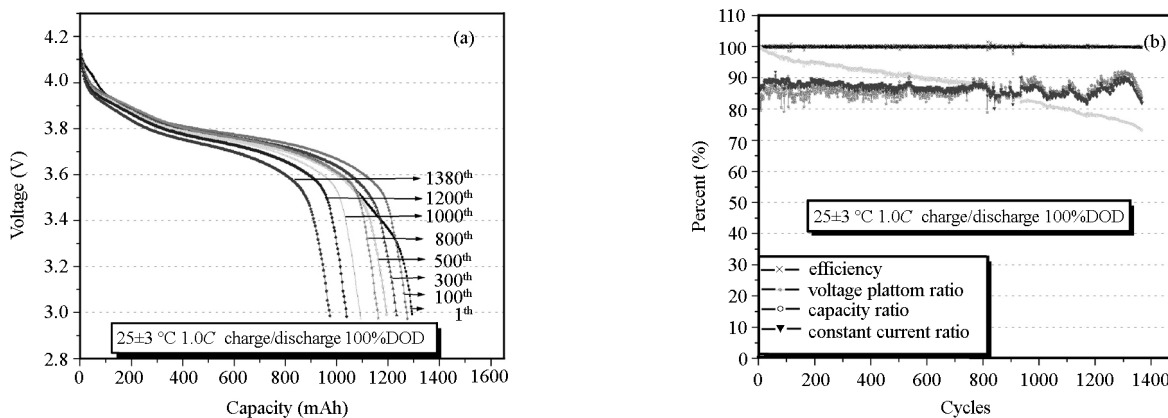


图 6 胶体微孔聚合物膜的电池循环寿命(a)和充放电曲线图(b)

Fig.6 Cycling of a battery prepared by porous membrane

微孔聚合物吸收电解液后, DSC 图谱原有的两个吸热峰消失, 而在 226.3 °C 出现一个新的吸热峰, 这表明电解液的锂离子与聚合物的一CN 基团具有络合作用, 它为一种聚合物电解质膜。

3 胶体微孔聚合物膜

中科院成都公司早期开发的腈基微孔聚合物膜技术是采用甲苯为反应介质, 随后改进了聚合物基材化学组份, 研究出了以水为反应介质的水性聚合物胶体制备技术, 制备出了具有较好机械强度、较高耐热性, 特别是环境友好的微孔聚合物膜(见图 5)。

由图 5 可知该微孔聚合物膜是由粒径为 2-3 μm 的聚合物胶体粒子构筑而成。以 LiMn₂O₄ 为正极, 人造石墨为负极, 采用胶体微孔聚合物膜为隔膜的铝塑软包装的锂聚合物电池在 1C 倍率, 100%

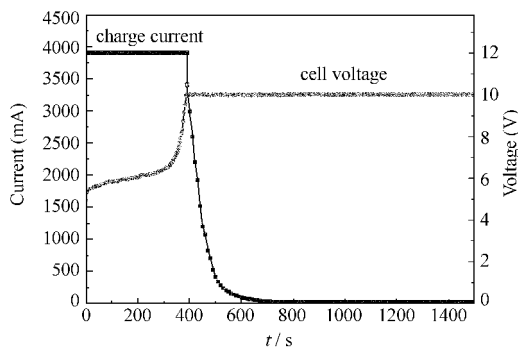


图 7 胶体微孔聚合物膜的锂聚合物电池过充电实验曲线
Fig.7 Over charge curves of a polymer lithium ion battery

DOD 条件下, 循环 1500 次, 具有 70% 以上容量保持率, 恒流充电率 85% 以上, 充放电平台 3.7 V 以上, 呈现很好的充放电特性和循环使用寿命(如图 6 所示)。

图 7 是使用胶体微孔聚合物膜的锂聚合物电池过充电实验曲线。该电池在常温(25±3) °C 将电芯用 1 倍率(即 1C)的充电电流进行恒流充电, 截至电压 10 V, 然后转为 10 V 恒压, 电芯内部电流迅速下降到近零, 这表明胶体微孔聚合物膜孔已封闭, 对电芯起到较好的安全保护作用, 测试时间为 2 h, 电芯未燃、未爆。胶体微孔聚合物膜的锂聚合物电池其他安全性能如针刺、热冲击、挤压等均达到电池安全标准。

锂离子电池发展趋势是进一步降低制造成本, 提高安全性和循环寿命, 开发出电动车电池和可再生能源储能电池。实现锂离子电池高性能、低价格的目标, 材料是关键。作为锂离子电池核心材料之一的微孔聚合物膜, 其关键技术是发明一种材料来源丰富、价格低廉、制备工艺简单、安全环保的微孔聚合物膜制造技术。

References

- 1 Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature*, **2001**, *404*: 359
- 2 Stephan, A. M. *European Polymer Journal*, **2006**, *42*: 21
- 3 Zhang, S. S. *Journal of Power Sources*, **2006**, *162*: 1379
- 4 Zhang, Z. M. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*: 4419