

无纺布支撑聚合物凝胶电解质锂离子电池

唐定国^① 刘建红^② 其鲁^{①*} 晨晖^② 慈云祥^①

(①北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871; ②中信国安盟固利电源技术有限公司, 北京 102200.)

* 联系人, E-mail: qilu@pku.edu.cn

摘要 PVDF-HFP 是制备聚合物电解质膜最常用的聚合物之一, 它具有成膜性好, 电化学性能优良等特点. 纳米 SiO_2 粒子均匀地分散在聚合物电解质膜中可以提高膜的孔隙率, 有利于提高聚合物电解质膜的离子电导率和电化学性能. 本文将无纺布在 PVDF-HFP/ SiO_2 /丁酮/丁醇/增塑剂混合液中浸渍后, 真空干燥除去增塑剂制得多孔的无纺布支撑聚合物电解质复合膜, 并以其为隔膜组装聚合物锂离子电池(LiCoO_2 /无纺布聚合物复合膜/MCMB), 对其电化学性能进行了表征. 研究表明, 无纺布聚合物复合膜具有一定的机械强度和良好的电化学性能. 室温下无纺布聚合物复合膜的离子电导率为 $3.35 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 约相当于同样条件下普通隔膜的 60%; 其电化学稳定窗口为 4.8 V vs. Li^+/Li . 使用无纺布聚合物复合膜组装的聚合物锂离子电池具有良好的倍率放电特性及充放电循环性能.

关键词 无纺布聚合物复合膜 聚合物凝胶电解质 聚合物锂离子电池 无纺布

自从 1999 年聚合物锂离子电池投放市场以来, 由于其具有重量轻、比能量高、安全性能好等优点引起人们广泛关注. 聚合物电解质膜是聚合物锂离子电池的关键性材料, 对电池的电化学性能有很大的影响, 因此制备离子电导率高、电化学稳定性好的凝胶态聚合物电解质膜是聚合物锂离子电池研究的重点之一^[1].

制备凝胶态聚合物电解质膜有 Bellcore 法^[2,3]和相转移法^[4,5]. 由于 Bellcore 方法采用溶剂萃取增塑剂造孔, 操作复杂, 对环境要求高, 给大规模工业应用带来一定的困难. 近年来研究较多的是相转移单层制膜法, 这样制得的凝胶态聚合物电解质膜的离子电导率虽高, 但其机械强度较差, 难以适用于高速自动化制备电池的过程. 因此, Jeong 等人^[6]采用在多孔支撑膜(PE 膜)双面涂敷一层聚合物制备凝胶态聚合物电解质膜, 取得了较好的结果. 最近 Song 等人^[7]为了降低支撑膜的成本, 以无纺布代替 PE 多孔膜, 将含有一定量的 PEGDA-PVDF-PMMA 的混合电解质溶液涂敷在无纺布上光照聚合膜. Song 等人采用的是三元聚合物共混体系, 用紫外光引发聚合反应成膜, 过程仍然比较复杂. 本文希望以无纺布作为聚合物凝胶电解质的支撑体系, 采用便宜易得的聚合物, 用简单的方法制备无纺布聚合物复合膜, 并具有优良的性能. 以 PVDF-HFP 为基质的聚合物电解质膜不仅具有较高的离子电导率, 而且与电极极片之间有着良好的相容性. 当聚合物电解质中均匀分散一定量

的纳米 SiO_2 粒子时, 可以提高其电化学性能, 如离子电导率等^[8]. 因此, 本文制备了 PVDF-HFP/ SiO_2 为主要成分的无纺布聚合物电解质膜, 具有原料便宜易得、操作简单、并且性能优良等特点. 实验中将无纺布浸渍于 PVDF-HFP/ SiO_2 /丁酮/丁醇/增塑剂混合液中一定时间, 取出后真空干燥除去增塑剂, 制得多孔的无纺布聚合物电解质复合膜, 并组装成聚合物锂离子电池, 对其性能进行了较为详细的表征.

1 实验

根据以前的研究结果选择最佳组成配制溶液^[9]: 将一定量的 PVDF-HFP(Kynar 2801, EIF Atochem)溶于丁酮-丁醇(北京化学试剂公司, 分析纯)混合溶剂中, 然后在强烈搅拌下加入一定量的纳米 SiO_2 粉末(Cabosil TS530, 约 12 nm), 最后加入一定量的增塑剂(DEC, 碳酸二乙酯, 张家港国泰华荣化工新材料有限公司), 搅拌制得分散均匀的凝胶态液体. 将裁好的无纺布(厚度为 20 μm)浸渍于该凝胶态液体中, 20 min 后取出晾干, 然后在真空烘箱中加热蒸发除去溶剂和增塑剂, 即制得多孔的、厚度约为 50 μm (单面增厚约 15 μm)的聚合物电解质复合膜.

电池组装: 正极采用 LiCoO_2 (中信国安盟固利电源技术有限公司), 负极采用 MCMB(上海杉杉), 隔膜采用上述制得的无纺布聚合物复合膜, 由于该复合膜具有较好的机械强度, 用卷绕的方法组装成聚合物锂离子电池, 设计容量为 270 mA · h. 电解液为

电池级 LiPF_6 电解液($\text{EC}:\text{EMC}:\text{DMC} = 1:1:1$, 质量比; LiPF_6 1 mol/L, 张家港国泰华荣化工新材料有限公司). 电池在湿度 $< 20 \text{ mg/L}$ 的干燥室中注液, 然后预充, 并进行各项测试.

2 表征

无纺布聚合物复合膜的表面和剖面形貌采用扫描电子显微镜观察(SEM, JEOL JSM-5600LV). 使用 Voltammetry Analyzer (Model-601A, CH Instruments) 测试无纺布聚合物复合膜的电化学稳定窗口, 扫描速率为 1 mV/s , 工作电极为不锈钢电极, 对电极和参比电极为金属锂电极. 无纺布聚合物复合膜的离子电导率使用交流阻抗法测定(EG&G, Potentiostat/Galvanostat Model 283). 聚合物锂离子电池的各项性能测试在 EVBL-3(武汉蓝电电子有限公司)上进行.

3 结果与讨论

3.1 形貌表征

图 1 为无纺布聚合物复合膜的扫描电子显微镜照片. 其中, (a)为原始无纺布的表面形貌, (b)为无纺

布聚合物复合膜的表面形貌, (c)为无纺布聚合物复合膜的剖面形貌, (d)为(c)的高倍率照片. 对比图 1(a)和(b)可以看出, 原始的无纺布表面为由许多根纤维杂乱无章组成的交叉网络结构; 复合后, 无纺布纤维网络中的空隙被聚合物填充, 复合膜的表面较为平滑, 可以看到大量的孔洞. 在无纺布聚合物复合膜的表面有少量白色颗粒, 可能是没有完全溶解分散的聚合物沉淀. 图 1(c)和(d)表明, 聚合物不仅涂敷在无纺布的表面, 而且渗透到纤维网络内部, 相互交叉填充, 与无纺布纤维骨架结合成一体, 共同构成了无纺布聚合物复合膜, 保证了复合膜的机械强度和结构稳定性.

3.2 电化学稳定性和离子电导率

锂离子电池的工作电压较高, 要求无纺布聚合物复合膜具有很好的电化学稳定性. 电化学稳定窗口是表征聚合物电解质电化学稳定性的参数. 图 2 为无纺布聚合物复合膜的线性扫描伏安曲线, 从稳态电压正向扫描, 扫描速度为 1 mV/s , 对锂电位达到 3.13 V 左右开始有微小的电流产生, 电流密度小于 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 电位一直到 4.5 V 左右响应电流开始增加,

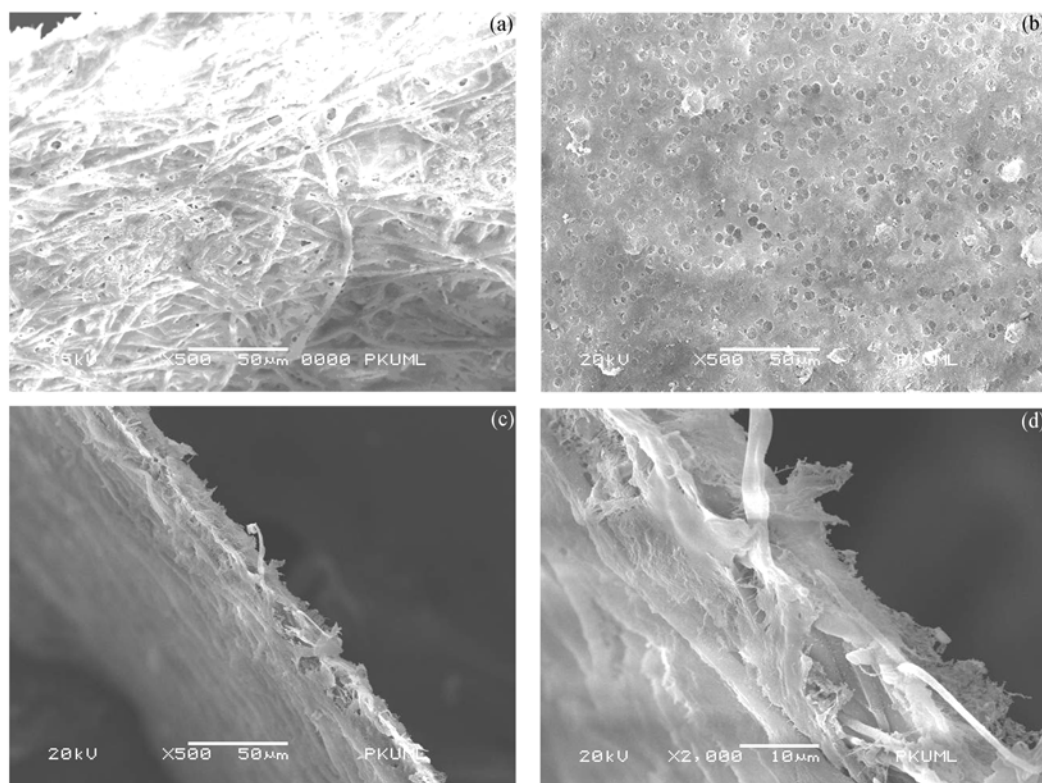


图 1 无纺布聚合物复合膜的扫描电子显微镜照片

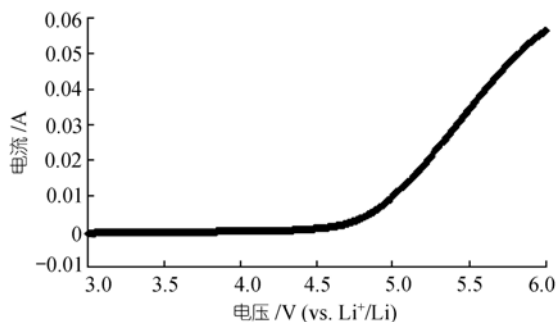


图2 无纺布聚合物复合膜的电化学稳定窗口

到 4.8 V 时响应电流迅速增加, 说明聚合物电解质开始发生电化学反应. 由此可知, 该无纺布聚合物复合膜在 4.8 V 以下基本上是电化学稳定的, 其电化学稳定窗口(4.8 V)满足锂离子电池的要求.

采用交流阻抗的方法测量无纺布聚合物复合膜的离子电导率. 根据测量结果先求出溶液电阻 R , 然后用 $\sigma = L/RS$ 计算离子电导率 σ , 其中 L 是无纺布聚合物复合膜的厚度, S 是电极面积. 实验求得常温下无纺布聚合物复合膜的离子电导率 $\sigma = 3.35 \times 10^{-4}$ S/cm, 同样条件下测得普通隔膜(Celgard, 25 μm)的离子电导率 $\sigma = 5.97 \times 10^{-4}$ S/cm, 可见该无纺布聚合物复合膜具有较高的离子电导率. 图 3 为无纺布聚合物复合膜的交流阻抗图, 近似为一条直线. 直线在 Z' 轴上的截距即为溶液电阻 R .

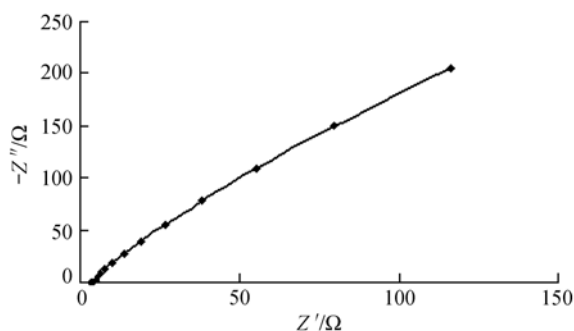


图3 无纺布聚合物复合膜的交流阻抗图

3.3 电池性能

将 LiCoO_2 正极, MCMB 负极和无纺布聚合物复合膜组装成聚合物锂离子电池, 并注液预充. 电池完成预充之后, 以 0.2 C 电流对其进行充放电循环测试. 采取恒流-恒压充电方式, 恒流截止电压为 4.2 V, 恒压截止电流为 0.05 C; 放电截止电压为 2.75 V. 图 4 为聚合物锂离子电池的充放电曲线(0.2 C), 曲线显示

电池具有较好的充电-放电性能, 库仑效率近似 100%; 放电平台较高, 3.6 V 以上放电容量为总放电容量的 92.7%.

图 5(a)为聚合物锂离子电池的倍率放电曲线. 图 5(b)中给出了不同放电电流下电池放电容量百分比(以 0.2 C 放电容量为标准)变化曲线. 根据图中数据, 0.5, 1, 2, 3, 4 C 放电容量分别为 0.2 C 放电容量的

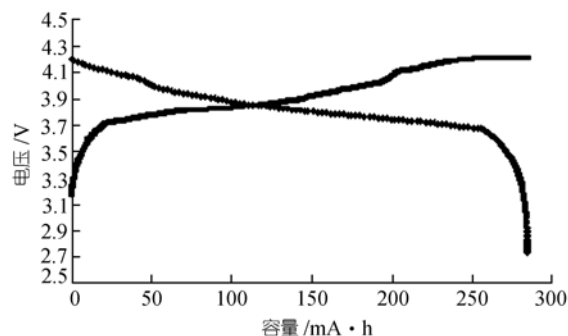


图4 聚合物锂离子电池的充放电曲线

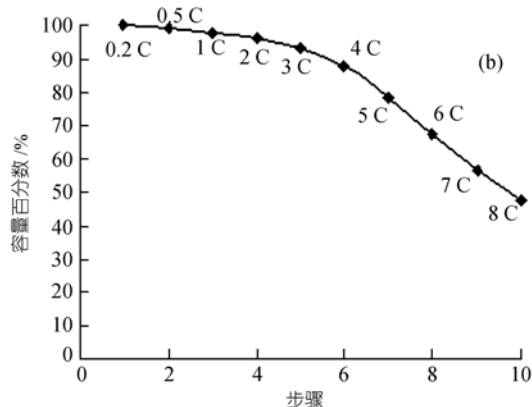
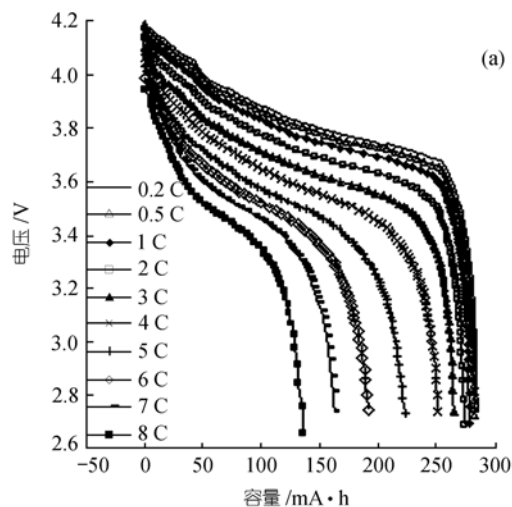


图5 聚合物锂离子电池的倍率放电性能

99.1%, 97.6%, 95.9%, 93.4%和 87.9%, 高倍率 8 C 放电容量仍能保持在 47.7%, 表现出较好的倍率放电特性. 由图 5(b)可以看出, 放电倍率越高, 则放电容量下降得越明显. 这是因为放电倍率越高, 大电流导致电极极化变大, 从而引起电池内阻变大, 则电池产生的电压降越大, 也就越容易达到放电截止电压, 放出的容量也越少. 但是, 电池的倍率放电性能在 3 C 时仍很优越, 表明采用无纺布聚合物复合膜组装的聚合物锂离子电池具有良好的倍率放电性能, 完全满足使用要求.

常温下以 0.5 C 电流为充放电电流, 测试聚合物锂离子电池的充放电循环性能. 图 6 为聚合物锂离子电池的充放电循环曲线. 从图中曲线可以看出, 电池容量保持较好, 120 个循环后容量保持在 96%左右, 平均每个循环容量衰减约为 0.33‰, 可以说明电池具有良好的循环性能.

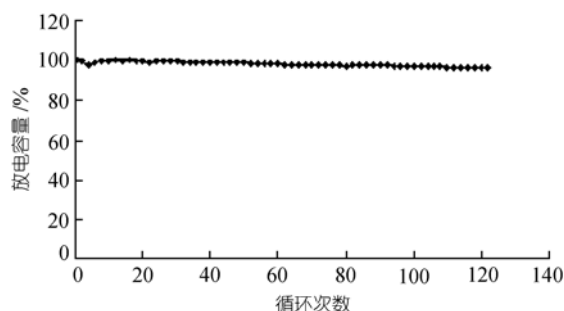


图 6 聚合物锂离子电池的充放电循环性能

4 总结

用浸渍法将 PVDF-HFP/SiO₂ 凝胶态聚合物混合溶液涂敷于 20 μm 厚无纺布上制成总厚度为 50 μm 的无纺布聚合物复合膜, 具有原料便宜易得、操作简单、性能优良等特点. 该无纺布聚合物复合膜具有一

定的机械强度和良好的电化学性能, 电化学稳定窗口为 4.8 V vs. Li⁺/Li, 常温下离子电导率为 3.35 × 10⁻⁴ S/cm. 以无纺布聚合物复合膜为隔膜组装的聚合物锂离子电池 (LiCoO₂/无纺布聚合物复合膜/MCMB) 具有较好的倍率放电特性和充放电循环性能: 3 C 放电容量为 0.2 C 放电容量的 93.4%, 容量衰减率为 0.33‰/循环.

参 考 文 献

- 1 Kim H S, Shim J H, Moon S I, et al. Electrochemical performances of gel polymer electrolytes using tetra(ethylene glycol) diacrylate. *Chem Eng Sci*, 2003, 58: 1715~1720[DOI]
- 2 Gozdz A S, Schmutz C N, Tarascon J M, et al. Polymer electrolytic cell separator membrane. US patent, 5418091, 1995
- 3 Gozdz A S, Schmutz C N, Tarascon J M, et al. Method of making polymer electrolytic cell separator membrane. US patent, 5607485, 1997
- 4 Boudin F, Andrieu X, Jehoolet C, et al. Microporous PVDF gel for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 1999, 81: 804~807[DOI]
- 5 Huang H T, Wunder S L. Preparation of microporous PVDF based polymer electrolytes. *J Power Sources*, 2001, 97: 649~653[DOI]
- 6 Jeong Y B, Kim D W. Effect of thickness of coating layer on polymer-coated separator on cycling performance of lithium-ion polymer cells. *J Power Sources*, 2004, 128: 256~262[DOI]
- 7 Song M K, Kim Y T, Cho J Y, et al. Composite polymer electrolytes reinforced by non-woven fabrics. *J Power Sources*, 2004, 125: 10~16[DOI]
- 8 Kim K M, Ryu K S, Kang S G, et al. The effect of silica addition on the properties of poly((vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene)-based polymer electrolytes. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(6): 866~872[DOI]
- 9 张宝文, 其鲁, 晨辉, 等. 复合, 多孔 PVDF-HFP 聚合物电解质膜的制备及其性能研究. *电化学*, 2003, 9(4): 428~432

(2004-04-12 收稿, 2004-07-20 收第 1 次修改稿, 2004-09-21 收第 2 次修改稿)