

TiO₂ 改性 PVDF 锂离子电池隔膜的研究

李 琳^{1,2} 陈 建^{1,2*} 龚 勇^{1,2} 刘 平^{1,2} 代祖洋^{1,2} 辜其隆^{1,2}

(1.四川理工学院材料科学与工程学院,自贡 643000;

2.材料腐蚀与防护四川省重点实验室,自贡 643000)

摘 要 静电纺丝制备聚偏氟乙烯(PVDF)锂离子电池隔膜电化学性能一般,可采用混纺增强其电化学性能。采用二氧化钛(TiO₂)与 PVDF 混纺,制得 TiO₂/PVDF 锂离子电池隔膜,研究不同 TiO₂ 的添加量对 TiO₂/PVDF 锂离子电池隔膜性能的影响,考察其力学性质、离子电导率、放电比容量和循环性能。结果表明:在添加 1.5%(wt,质量分数)TiO₂ 条件下,制得的 TiO₂/PVDF 锂离子电池隔膜的孔隙率高达 52.54%,吸液率 403.70%,离子电导率 4.2×10^{-4} S/cm;在 0.5C 条件下放电比容量为 134.0mAh/g,循环 25 次条件下,TiO₂/PVDF 锂离子电池隔膜的放电比容量仍有 130.0mAh/g,放电比容量的波动小,循环稳定性好。

关键词 静电纺丝,锂离子电池隔膜,聚偏氟乙烯,TiO₂

Study on TiO₂ modified PVDF lithium ion battery separator

Li Lin^{1,2} Chen Jian^{1,2} Gong Yong^{1,2} Liu Ping^{1,2} Dai Zuyang^{1,2} Gu Qilong^{1,2}

(1.College of Materials Science and Engineering,Sichuan University of Science & Engineering,
Zigong 643000;2.Sichuan Province Key Laboratory for Corrosion and Protection of Material,
Sichuan University of Science & Engineering,Zigong 643000)

Abstract The electrochemical properties of PVDF lithium ion battery separators prepared by electrospinning were general,but it can be enhanced by blending.TiO₂/PVDF separator was prepared by blending titanium dioxide (TiO₂) with PVDF.The effects of different TiO₂ addition on the performance of TiO₂/PVDF and its mechanical properties,ionic conductivity,discharge capacity and cycle performance were also investigated.The results showed that when added TiO₂ of 1.5wt%(wt,mass fraction),the porosity of TiO₂/PVDF reached 52.54%,the electrolyte uptake reached 403.70%,and the ion conductivity reached 4.2×10^{-4} S/cm.The discharge capacity was 134.0mAh/g at the rate of 0.5C,the discharge still remained 130mAh/g after 25 cycles,the fluctuation of discharge capacity was small,and the cycle stability was good.

Key words electrospinning,Li-ion battery separator,polyvinylidene fluoride(PVDF),TiO₂

静电纺丝技术历经了几十年的研究,静电纺丝隔膜现已成功应用在药物载体、防护安全服、过滤器、电池电极及传感器等领域^[1-2]。随着科技的不断进步,单一性能隔膜的力学强度、界面相容性以及传导能力等已满足不了需求,而高性能的复合隔膜能够结合多种材料的性能,有效克服单一隔膜的缺陷,成为研究的热点^[3-9]。

静电纺丝是由聚合物溶液在静电力影响下纺丝

的一种高效、直接、连续的技术,可以制成很多不同性质的聚合纤维,且生产出的纤维直径大多可达到 1μm 以下,甚至有的还可以在 100nm 以下。纤维自由堆积,无序排列形成一层很薄的隔膜,同时无序的纤维间存在大小不定的空隙,空隙越多,隔膜的亲和性越好^[10]。电纺丝制备的隔膜运用在锂离子电池领域,不仅能分开正负极活性材料,避免电池短路,同时锂离子可以顺利穿过隔膜,且隔膜不参与内部

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51572177);四川省科技厅项目(2016GZ0224);四川省科技厅项目(2017JY0158);材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目(2017CL12)

作者简介:李琳(1993-),女,在读硕士,主要从事高分子材料的研究。

联系人:陈建(1963-),男,教授,研究方向为化工新型材料。

的化学反应;电池的寿命、性能及使用环境由隔膜的结构和性能决定^[11-13]。聚偏氟乙烯(PVDF),结构对称,链规整,拥有优良的耐化学腐蚀、氧化、高温和射线辐射等性质,同时电解液的亲和性也很好^[14-15]。添加二氧化钛(TiO_2)能减少粒子间应力,提高电池内部的稳定性^[16]。本研究采用静电纺丝技术制备 TiO_2 /PVDF/ TiO_2 锂离子电池隔膜,主要探究添加 TiO_2 后对 TiO_2 /PVDF 锂离子电池隔膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVDF(HSV900,分子量 100 万),法国阿科玛公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),成都市科龙化工试剂厂;纳米级二氧化钛 TiO_2 (T104940,分析纯),阿拉丁化学试剂有限公司;商用隔膜(Celgard 2400),美国 Celgard 公司。

静电纺丝机(FM-1107 型),北京富有马科技有限责任公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;注射泵控制器(TJ-3A 型),保定兰格恒流泵有限公司;拉伸力学试验机(BLJ-B 型),济南山泉中石实验仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;X 射线衍射仪(XRD,Bruker/D2 PHASER 型),德国布鲁克 AXE 公司;差示扫描量热仪(DSC,DSC200F3 型),德国耐驰公司;电化学工作站(CHI660A 型),上海辰华公司;电池测试系统(CT2001A 型),武汉胜蓝电子科技有限公司。

1.2 TiO_2 /PVDF 锂离子电池隔膜的制备

分别配制 11%(wt,质量分数,下同)PVDF 的纯纺丝溶液,含 1.0% TiO_2 、11% PVDF 的混合溶液及含 1.5% TiO_2 、11% PVDF 的混合纺丝溶液。将制备好的不同纺丝溶液转移至针管里静置 1d,采用静电纺丝机(FM-1107 型,北京富有马科技有限责任公司)进行纺丝,控制纺丝温度和湿度,固定电压 16.67kV,喷丝头与接收板的间隔 20cm,纺丝液采用适当的推进速度,纺丝的厚度控制在 30~50 μm 范围内,即制得 TiO_2 /PVDF 锂离子电池隔膜,根据 TiO_2 添加量为 0%、1.0%、1.5%,制得的隔膜分别记为 TiO_2 -0/PVDF 隔膜、 TiO_2 -1.0/PVDF 隔膜和 TiO_2 -1.5/PVDF 隔膜。

将纺制的 TiO_2 /PVDF 隔膜,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃真空干燥,待溶剂完全挥发,取下铝箔,并裁剪成 20cm×

1cm×38 μm 的测试样品,并用夹具夹好压实,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)140℃进行热压处理。

1.3 样品的测试

1.3.1 SEM 测试

采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)对样品的微观结构进行观察。

1.3.2 力学性能测试

采用拉伸力学试验机(BLJ-B 型,济南山泉中石实验仪器有限公司)对样品进行拉伸测试,拉伸速率为 30mm/min,每种隔膜测量多组并取其平均值。

1.3.3 吸液率测试

将隔膜剪裁成半径 0.98cm 的圆,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃烘 12h,分别称量各隔膜干燥条件下的质量,然后将隔膜浸渍在六氟磷酸锂(LiPF_6)电解质中 4h,取出称取摄取电解液后的质量。吸液率计算见式(1)。

$$EU = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, EU 为吸附率,%; W_0 为隔膜干燥条件下的质量,g; W_1 为摄取电解液后的质量,g。

1.3.4 孔隙率测试

前期处理步骤同章节 1.3.3,将称量好的隔膜样品在正丁醇中浸泡 3h,取出称量摄取正丁醇溶液后的隔膜质量。隔膜的孔隙率计算见式(2)。

$$P = (W_d - W_0) / (\rho \times \nu) \times 100\% \quad (2)$$

式中, ρ 为正丁醇的密度,%; W_0 为隔膜干燥条件下的质量,g; W_d 为摄取正丁醇溶液后的隔膜质量,g; ν 为整块隔膜的体积, mm^3 。

1.3.5 离子电导率测试

采用电化学工作站(CHI660A 型,上海辰华公司)测试隔膜的离子电导率,交流微扰振幅为 5mV,频率范围为 105Hz~0.01Hz,平衡时间为 2s。隔膜的离子电导率计算见式(3)。

$$\sigma = d / R \times S \quad (3)$$

式中, σ 为隔膜的离子电导率,S/cm; d 为隔膜的厚度, μm ; S 为不锈钢电极的面积, cm^2 ; R 为隔膜的本体电阻, Ω 。

1.3.6 电池充放电性能测试

称取 LiFePO_4 、LA132 水性粘结剂、导电剂(Super P)按一定质量配合比混合,制备正极材料。然后组装纽扣电池,采用电池测试系统(CT2001A 型,武汉胜蓝电子科技有限公司)在 0.2C、0.5C、1.0C、2.0C、5.0C 条件下,进行充放电、循环充放电性能和倍率性能测试,电压范围 3.0~4.4V。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的 SEM 图见图 1。从图可以看出, TiO₂ 添加量为 1.5% 制得的 TiO₂/PVDF 隔膜是由很多细纤维堆积而成, 各自独立的纤维间存在很多间隙, 空隙有大有小, 受纤维堆积的无序性影响, 独立纤维间不存在交联点, 也不存在化学键, 纤维表面有些粗糙, 且部分纤维相交处呈团状物, 出现这样的原因很多, 如浓度或 PVDF 和 TiO₂ 的相容性, 推出速率等, 确切原因待进一步研究。

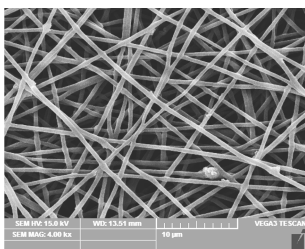


图 1 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的 SEM 图

2.2 热压处理分析

在 140℃ 热压温度条件下 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的 SEM 图见图 2。从图可以看出, 在 140℃ 热压温度条件下, TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的纤维之间出现少许的粘结现象, 热压效应较明显, 独立纤维间的距离减小, 且纤维间维持较好的空隙, 说明此温度适宜热压。

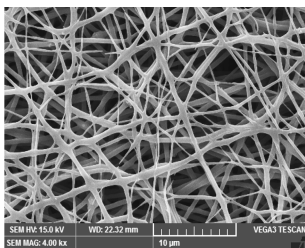


图 2 在 140℃ 热压温度条件下 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的 SEM 图

2.3 孔隙率分析

隔膜空隙越多, 孔隙率越高, 则越高越有利于保存电解液, 因此隔膜的电池性能越好。TiO₂-1.5/PVDF 隔膜与商用 PP 的孔隙率对比图见图 3。从图可以看出, 商用 PP 隔膜的孔隙率较低, 仅为 13%, 而添加了 1.5% TiO₂ 制得的 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的孔隙率较大, 达到 52.54%, 是商用 PP 隔膜的 4 倍, 说明添加 TiO₂ 后, 增加了隔膜对电解液的亲和性, 同时 TiO₂ 附着在隔膜的纤维丝

上, 使得纤维丝的空隙体积增多, 因而孔隙率增大, 比表面积增大, 增强了 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的吸附性能。

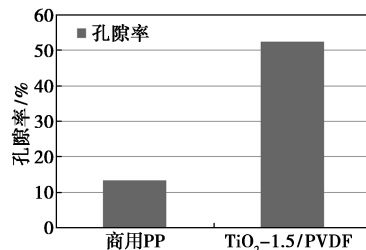


图 3 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜与商用 PP 的孔隙率对比图

2.4 吸液率分析

TiO₂-1.5/PVDF 与商用 PP 的吸液率对比图见图 4。从图可以看出, 商用 PP 隔膜的吸液率较低, 仅为 20.00%, 而添加了 1.5% TiO₂ 制得的 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的吸液率较大, 达到 403.70%, 是商用 PP 的 20.2 倍, 说明添加 TiO₂ 后, 增加了隔膜对电解液的亲和性, 纤维丝的空隙体积增多, 比表面积增大, 提高了 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的吸附性能。

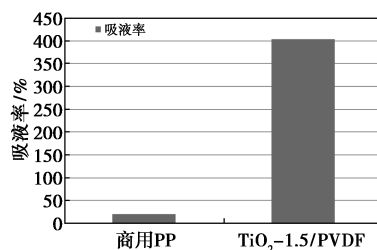


图 4 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜与商用 PP 隔膜的吸液率对比图

2.5 离子电导率分析

不同隔膜的电阻存在很大差异, 添加 TiO₂ 后 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的电阻为 8.13, 比商用 PP 隔膜的电阻 10.63 小, 而且 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的锂离子电导率为 4.12×10^{-4} mS/cm, 比商用 PP 隔膜的锂离子电导率 1.25×10^{-4} mS/cm 高。主要原因: 一是 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的孔隙率和吸液率较好; 二是因为 TiO₂ 的加入增加了 TiO₂-1.5/PVDF 隔膜的稳定性, 减少了隔膜的膨胀效应。因此, 添加 TiO₂ 后能使隔膜吸收和储存较多的锂离子, 在充电和放电的过程中有大量的锂离子能在隔膜中来回穿梭, 而商用 PP 隔膜表面疏水, 对电解液的亲和性能较差, 且隔膜孔隙率和吸液率较低, 因而锂离子的穿透能力受限, 锂离子电导率不佳。

2.6 放电比容量及循环性能分析

不同隔膜在 0.5C 倍率的放电比容量和循环性

能图见图 5。从图可以看出,在 0.5C 倍率条件下, TiO_2 -1.5/PVDF 隔膜的放电比容量达到 134.0mAh/g,商用 PP 隔膜的放电比容量为 122.0mAh/g, TiO_2 -1.5/PVDF 隔膜的放电比容量比商用 PP 隔膜提高了 9.84%;在循环 25 次条件下, TiO_2 -1.5/PVDF 隔膜的放电比容量为 130.0mAh/g,商用 PP 隔膜的放电比容量为 114.0mAh/g,这说明添加 TiO_2 的 TiO_2 -1.5/PVDF 隔膜的孔隙率和吸液率更好,为 Li^+ 的通过提供了更多、更好的通道,在充放电循环次数越来越多条件下,放电比容量会逐步到达一个平衡值,并且 TiO_2 -1.5/PVDF 隔膜的放电比容量波动小,循环稳定性更好。

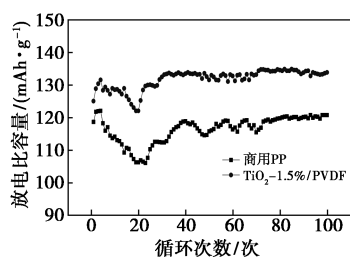


图 5 不同隔膜在 0.5C 倍率下的放电比容量和循环性能

3 结论

采用 TiO_2 与 PVDF 混纺,成功制得 TiO_2 /PVDF 锂离子电池隔膜。研究结果表明:(1)添加 TiO_2 制得的 TiO_2 /PVDF 锂离子电池隔膜的孔隙率和吸液率得到提高,在添加 1.5% TiO_2 条件下,制得的 TiO_2 /PVDF 锂离子电池隔膜的孔隙率达到 52.54%,吸液率达到 403.70%,锂离子电导率为 $4.12 \times 10^{-4} \text{ mS/cm}$;(2)在 0.5C 倍率条件下, TiO_2 /PVDF 隔膜的放电比容量达到 134.0mAh/g,商用 PP 隔膜的放电比容量为 122.0mAh/g, TiO_2 /PVDF 隔膜的放电比容量比商用 PP 隔膜提高了 9.84%;(3)在循环 25 次条件下, TiO_2 /PVDF 隔膜的放电比容量为 130.0mAh/g,这说明添加 TiO_2 的 TiO_2 /PVDF 隔膜为 Li^+ 的通过提供了更多、更好的通道,还能减少粒子间的应力,提高电池的稳定性,而且 TiO_2 /PVDF 隔膜的放电比容量波动小,循环稳定性较好。

参考文献

[1] Qin Y. Micro-manufacturing engineering and technology[J].

Micro-Manufacturing Engineering and Technology, 2010, 21 (3):1-23.

[2] 罗少伶,陈建,胥会,等.静电纺丝制备聚酰亚胺无纺布纤维膜工艺及性能研究[J].四川理工学院学报,2016,29(3):9-13.

[3] Lysenko V A, Druzhinina T V, Lysenko A A, et al. Carbon-carbon composites based on precursors obtained by electrostatic spinning[J]. Fibre Chemistry, 2013, 45(1):21-24.

[4] Zhang J, Yue L, Kong Q, et al. Sustainable, heat-resistant and flame-retardant cellulose-based composite separator for high-performance lithium ion battery[J]. Scientific Reports, 2014, 4 (1):2411-2502.

[5] 李丽叶,刘鹏程,朱孔军.静电纺丝法制备硅碳纳米纤维及其在锂离子电池中的应用[J].新能源进展,2016,4(6):443-454.

[6] Chen T, Liu Y, Pan L, et al. Electrospun carbon nanofibers as anode materials for sodium ion batteries with excellent cycle performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (12):4117-4121.

[7] Shin J, Park K, Ryu W H, et al. Graphene wrapping as a protective clamping layer anchored to carbon nanofibers encapsulating Si nanoparticles for a Li-ion battery anode [J]. Nanoscale, 2014, 6(21):12718-12726.

[8] Li W, Zeng L, Yang Z, et al. Free-standing and binder-free sodium-ion electrodes with ultralong cycle life and high rate performance based on porous carbon nanofibers[J]. Nanoscale, 2013, 6(2):693-698.

[9] 师奇松,于建香,顾克壮,等.静电纺丝技术及其应用[J].化学世界,2005,46(5):313-316.

[10] 吴大钊. PVdF-HFP 基锂离子电池隔膜增强改性研究[D].苏州:苏州大学,2015.

[11] 贾恒义.锂离子电池材料的研究与应用[J].电源技术,2011 (7):869-871.

[12] Yang P, Su Jinran. Technology and application progress of lithium ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2009, 33(11):1037-1039.

[13] 赵剑蒙.锂离子电池用 PVDF/PMMA 静电纺复合隔膜的制备与改性研究[D].上海:东华大学,2014.

[14] 李春艳. PVDF 电纺纤维膜的成型及其性能研究[D].广州:华南理工大学,2014.

[15] 李宸. TiO_2 纳米粒子改性 PVDF/PMMA 复合薄膜的制备及性质[D].上海:东华大学,2013.

[16] 宗云鹏.一维多孔结构 TiO_2 纤维的制备及其在锂电池中的应用[D].沈阳:沈阳航空航天大学,2016.

收稿日期:2017-08-02

修稿日期:2018-09-18