

聚苯醚纳米纤维锂电隔膜的制备

Polyphenylene Oxide-based Nanofiber Separator

Prepared by Electrospinning Method for

Lithium-ion Batteries

李可峰^{1,2}, 尹晓燕²

(1 山东淄博实验中学, 山东 淄博 255000;

2 山东理工大学 化工学院, 山东 淄博 255000)

LI Ke-feng^{1,2}, YIN Xiao-yan²

(1 Shandong Zibo Experimental High School, Zibo 255000,

Shandong, China; 2 College of Chemical Engineering, Shandong

University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China)

摘要: 为了改善锂离子电池的高温安全性和充放电性能,以聚苯醚树脂为成膜材料,采用静电纺丝技术制备了纳米纤维锂电隔膜,对隔膜的形貌、结构、电解液亲和性和耐高温性进行了系统测试,并将该纳米纤维膜装配到电池中进行充放电性能测试。结果显示:聚苯醚隔膜的纳米纤维直径约为 260nm,纤维交错形成均匀的孔道(平均孔径约 500nm),其孔隙率达到 74%以上,为聚烯烃隔膜的 2 倍左右;聚苯醚树脂的电解液亲和性和高孔隙率强化了隔膜的电解液吸收和保持能力,其吸液率约为 310%;在 150℃,60min 的热处理条件下,该隔膜的尺寸收缩率几乎为零。电池性能测试表明,聚苯醚基纳米纤维膜显示出更优的放电倍率性能和循环性能。

关键词: 电池;纳米纤维膜;孔隙率;热稳定性;电化学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000464

中图分类号: TM912;O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)10-0120-07

Abstract: To improve the high temperature safety and charge-discharge performance of lithium-ion batteries, a novel polyphenylene oxide-based nanofiber separator was facilely prepared by electrospinning method and investigated in lithium-ion batteries. Some investigations including morphology, microstructure, electrolyte wettability, thermal resistance and cell performance were carried out. The results demonstrate that the polyphenylene oxide-based separator with fiber diameter of 260 nm exhibits its uniform porous structure (with average pore size of 500nm). The porosity is up to 74%, which is about one time higher than that of polyolefin separators. This separator also shows excellent electrolyte uptake (310%) and thermal stability at 150℃ for 60min. Cell performance tests show that the nanofiber separator exhibits better discharge performance and cycle performance compared with the commercial PE separator.

Key words: battery; nanofiber separator; porosity; thermal resistance; electrochemical performance

锂离子电池主要由正极、负极、隔膜和电解液 4 部分构成,其中隔膜对电池的充放电性能和安全性等具有关键影响^[1]。当前,聚烯烃类微孔膜被广泛用作锂电隔膜。但是,聚烯烃材料的低表面能特性导致此种隔膜与有机电解液的亲和性较差,不利于提高电池的循环寿命;聚烯烃材料的耐热性较差,该类隔膜在高温下收缩严重,如聚乙烯膜在约 130℃下会发生严重热收缩,极易触发电池短路,进而引起起火、爆炸等事故。因此,隔膜性能已成为限制锂电池技术发展的关键问题^[2]。

针对传统锂电隔膜暴露出的问题,研究高性能隔膜成为热点,如聚烯烃改性膜和聚烯烃/无纺布-陶瓷复合膜等^[3-5]。但是,聚烯烃改性膜的主体结构 and 材料仍为聚烯烃膜,该类隔膜的耐温性提升幅度有限,无法有效改善电池的高温安全性能。另一方面,有机材料与无机材料的界面间存在较大的性质差异,导致聚烯烃/无纺布-陶瓷复合膜存在多种缺陷,如陶瓷粒子易脱落,或粒子堵塞隔膜孔道等。近年来,静电纺丝法制备纳米纤维膜引起人们关注,该方法所制备纤维直径

为纳米级,隔膜比表面积大,孔隙率高,孔径均匀^[6]。如 Cheruvally 等^[7]较早利用静电纺丝法制备出聚偏氟乙烯纳米纤维膜,该隔膜厚度约为 $80\mu\text{m}$,电解液吸收率超过 600%,离子电导率约为 $2.0\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,具有优于聚烯烃膜的电池循环性能。随后, Miao 等^[8]进一步改善隔膜的耐热性,制备了聚酰亚胺纳米纤维膜,该隔膜显示出更优的热稳定性,在 240°C 下尺寸保持稳定,表现出优异的高倍率放电特性。但是,上述纳米纤维膜在厚度、孔道结构、耐热性及经济性等方面还存在一些问题^[9-11],需进一步研究。

聚苯醚树脂是制备微孔滤膜的常用材料,在医用材料、纤维和气体分离膜等领域已经得到广泛应用^[12]。鉴于该树脂具有良好的电解液亲和性和耐高温性,恰可以弥补聚烯烃材料的缺陷,本工作以聚苯醚为成膜材料,采用静电纺丝法制备锂电隔膜,对隔膜形貌、结构、亲液性和耐热性进行表征,最后对聚苯醚膜和聚烯烃膜装配电池的充放电性能进行对比分析。

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

聚苯醚树脂(PPO),分子量 70000, Aldrich 公司; N, N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津大冒化学试剂公司;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯(PE)微孔膜,厚度 $20\mu\text{m}$,平均孔径 120nm,孔隙率 38%,河北金力新能源材料科技有限公司。

TM1000 型扫描电镜; V-Sob2800 型孔径测试仪; JYSP-180 型接触角仪; HMLS-1000 型拉伸强度测试仪; BTS-4008-5 型充放电仪; CHI660D 型电化学工作站。BTY-B2P 型 Gurley 透气度仪。

1.2 纳米纤维膜的制备

将一定量 PPO 加入到 DMF/乙醇(体积比为 7:3)的混合液中,于 25°C 下搅拌溶解 6h,获得质量浓度为 12% 的纺丝液,将其放置在真空干燥箱中真空脱泡 2h,获得澄清的纺丝溶液。纺丝针头内径为 0.8mm,纺丝液推进速率为 0.003mm/s ,静电电压为 20kV,在铝箔表面接收纳米纤维膜,纺丝时间为 3h。从铝箔表面取下所收集的纳米纤维膜,置于 120°C 的干燥箱中处理 6h,最后在 100°C 的真空干燥箱中保存。

1.3 分析表征

微观结构/强度:利用扫描电镜(SEM)分析纳米纤维膜的表面显微形貌;隔膜的孔道结构通过孔径测试仪测定,并利用透气度仪分析隔膜的透气性;隔膜的

机械强度利用薄膜拉伸强度测试仪测定。

亲液/耐热性能:利用接触角测试仪表征隔膜的电解液接触角。利用称重法分析不同隔膜的电解液吸收和保持特性,方法为:将干膜(W_0)浸泡在电解液中,一定时间间隔后取出,去除隔膜表面残余的电解液后称得湿膜质量,记作 W_{x1} ,饱和吸液后质量记作 W_1 ;最后,浸润电解液的隔膜搁置在 50°C 烘箱中,一定时间间隔后对隔膜称量,记作 W_{x2} 。隔膜的吸液率 = $(W_{x1} - W_0)/W_0 \times 100\%$;隔膜的保液率 = $(W_{x2} - W_0)/(W_1 - W_0) \times 100\%$;将不同隔膜样品($\phi 17\text{mm}$)在 150°C 下热处理一定时间,通过隔膜的面积变化情况研究其耐热性能。

电化学性能:首先,按照不锈钢片/隔膜/不锈钢片顺序装配 CR2032 扣式电池,利用交流阻抗法测定隔膜在不同温度下的本体电阻 R_b ,代入公式 $\sigma = d/(S \times R_b)$ 计算离子电导率 σ ,其中 d 和 S 分别为膜厚度和面积,测试频率范围为 $1 \sim 10^5\text{Hz}$,振幅为 5mV;按照锂片/隔膜/不锈钢片装配扣式电池,利用线性扫描伏安法研究隔膜的电化学稳定窗口,扫描速率为 5mV/s,范围为 2.5~5.5V;将不同隔膜装配扣式电池,测试电池的循环放电性能和倍率放电性能,以磷酸铁锂为正极活性材料,其浆料配比为磷酸铁锂:乙炔黑:聚偏氟乙烯=8:1:1,以金属锂片为负极片,电解液为 1mol/L 的 LiPF_6 的碳酸乙酯-碳酸二甲酯溶液,在充满氩气的手套箱中完成电池的装配。使用新威充放电仪测试电池性能,电压范围为 2.5~4.2V (vs Li/Li^+),电流密度范围为 0.5~4C (1C 即指荷电状态为 100% 或 0% 的电池经过 1h 充满电或放完电)。

2 结果与分析

2.1 隔膜的微观结构

图 1 为 PPO 纳米纤维膜的表面 SEM 照片。由图 1(a)可见,静电纺丝法制备的 PPO 纳米纤维膜由均匀的纤维交织而成,表面结构非常均匀,无明显缺陷。由图 1(b),(c)可见,该纳米纤维膜表面的纤维直径约为 260nm,纤维交错形成均匀的微孔结构,表面孔径约为 $5\mu\text{m}$,该孔道结构与聚烯烃膜的孔道明显不同。图 1(d)为纳米纤维膜的孔径分布曲线,可见,该隔膜的孔径分布较窄,无大孔缺陷。与传统聚烯烃微孔膜相比,该隔膜的孔径相对较大,但由于此类纳米纤维膜的孔道为三维网络结构,并不会引起电池短路或严重自放电,反而有利于提高隔膜的电解液吸收和保持能力^[4]。

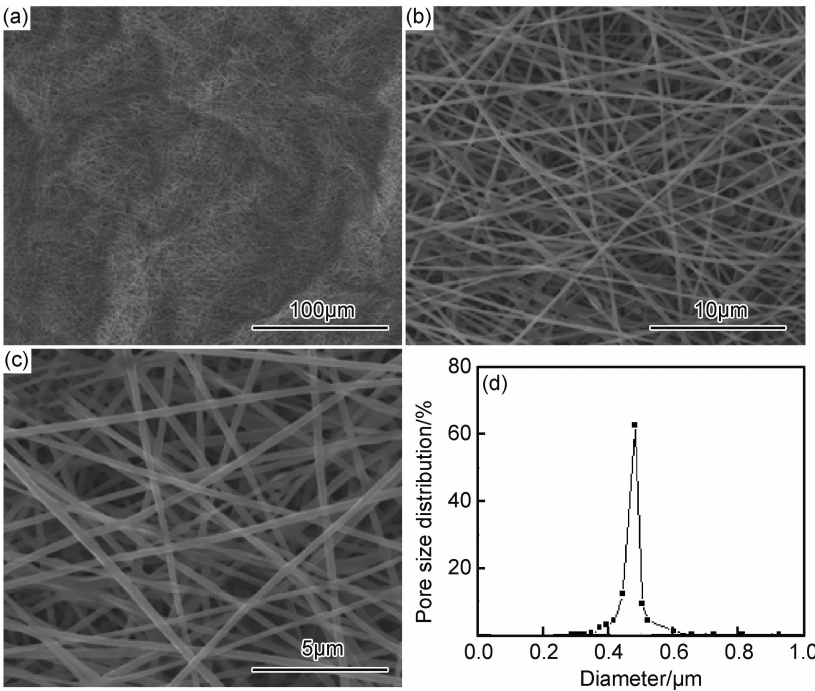


图 1 PPO 纳米纤维膜表面(a),(b),(c)SEM 照片和孔径分布曲线(d)
Fig. 1 SEM images (a),(b),(c) of PPO nanofiber separator and the pore-size distribution (d)

对 PPO 纳米纤维膜和 PE 膜进行更直观的孔道结构测试。图 2(a)所示为不同隔膜的孔隙率和 Gurley 值比较。可见,PE 膜的孔隙率较低,只有 41%,得益于纳米纤维膜的特殊成孔工艺,本实验制备的 PPO 膜具有较高的孔隙率,达到 74%,约为 PE 膜的 2 倍。透气度测试进一步验证了上述结果,PE 膜的 Gurley 值达到 220S 以上,而 PPO 纳米纤维膜的 Gurley 值仅

为 3S 左右,较低的 Gurley 值说明 PPO 膜具有更低的传质阻力^[10]。因此,与 PE 膜相比,PPO 膜的内部孔道更加发达,该结构有利于提高隔膜的电解液吸收/保持能力,即有利于离子在隔膜内部传递。机械强度测试结果表明(图 2(b)),市售 PE 膜的拉伸强度为 16.5MPa,而 PPO 膜的拉伸强度为 12.3MPa,PPO 膜的强度略低,但可以满足电池装配要求^[3-4]。

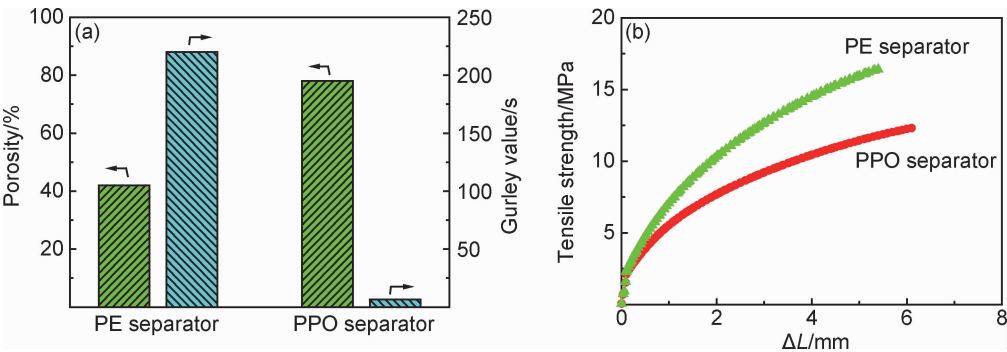


图 2 PE 膜、PPO 膜的孔隙率、透气性能(a)及拉伸强度测试(b)
Fig. 2 Porosity/air permeation (a) and tensile strength test (b) of PE separator and PPO separator

2.2 隔膜的亲液性能

隔膜的电解液亲和性、吸液/保液能力对电池的充放电性能和循环性能具有重要影响。图 3 所示为 PE 膜和 PPO 纳米纤维膜的电解液亲和性比较。由图 3 (a)可见,电解液滴在 PE 膜表面后,铺展速度较慢,对应的接触角达到 47.5°。由图 3(b)可见,电解液滴在

PPO 纳米纤维膜表面后,短时间内电解液即铺满整个样品,相应的接触角仅为 8.7°左右。上述结果说明 PPO 膜具有更好的电解液特性,这主要得益于 PPO 材料自身与电解液具有良好的亲和性,同时,纳米纤维膜适宜的孔道结构进一步强化了隔膜的电解液吸收和保持能力,上述电解液性能将优化电池中隔膜与电极

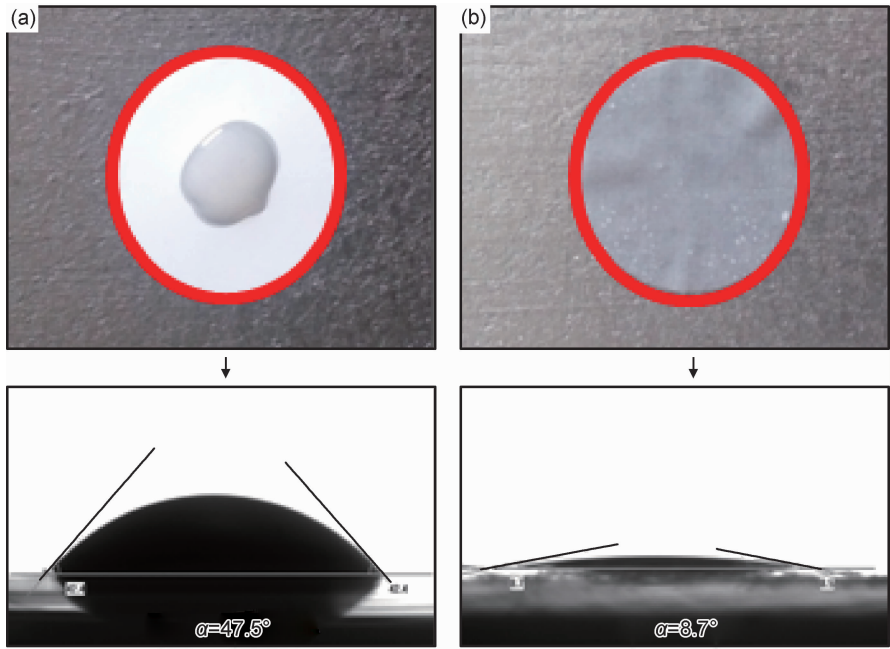


图 3 PE 膜(a)和 PPO 膜(b)的电解液润湿性
Fig. 3 Electrolyte wettability of PE separator(a) and PPO separator(b)

的界面接触特性^[13]。进一步测试隔膜的电解液吸收和保持特性。如图 4(a)所示,PE 膜的电解液吸收率相对较低,吸收平衡时约为 150%,而由于 PPO 纳米纤维膜具有发达的三维孔道结构,其平衡吸液率达到310%,较PE膜显著

提高。图 4(b)曲线说明 PPO 膜同样具有更好的电解液保持能力,保液率达到 80%,而 PE 膜约为 68%。上述说明,PPO 纳米纤维膜不仅具有良好的电解液亲和性,同时该隔膜的表面性质和多孔结构又赋予其更优异的吸液和保液能力,这有利于改善电池的充放电性能。

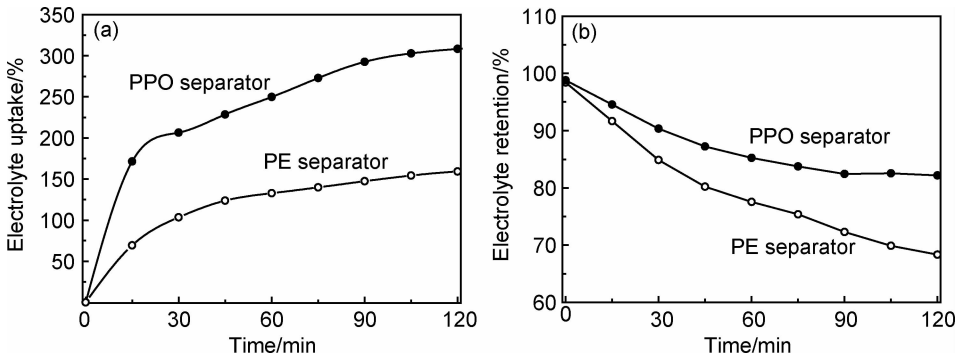


图 4 PE 膜和 PPO 膜的吸液性(a)和保液性(b)
Fig. 4 Electrolyte uptake (a) and retention (b) of PE separator and PPO separator

2.3 隔膜的耐热性能

在电池滥用条件下隔膜若发生严重收缩,将导致电池短路,继而引发起火、爆炸等事故,高安全性锂离子电池对隔膜的耐热性要求极高^[14]。图 5 所示为两种隔膜在 150℃下热处理不同时间的照片。可见,热处理后 PE 膜发生显著收缩,如处理 30min 后,其面积收缩率约为 40%,60min 后,收缩率达到 90%左右。在同样条件下,PPO 纳米纤维膜未发生明显热收缩,甚至经过 60min 热处理后仍保持原有形状。

众所周知,PE 材料的熔点约为 130℃,PE 隔膜的制备工艺为拉伸方法,在 150℃的高温下,内部残余的应力及较低的熔点导致该隔膜转变成熔融态,发生明显的热收缩,失去原有的微孔结构。而聚苯醚树脂的熔点接近 300℃,同时 PPO 纳米纤维膜的纤维分布特点使该隔膜的各向同性,内部应力较小,因此,PPO 纳米纤维膜在高温条件下显示出较高的耐热性,能够在一定程度上防止锂离子电池发生热失控。

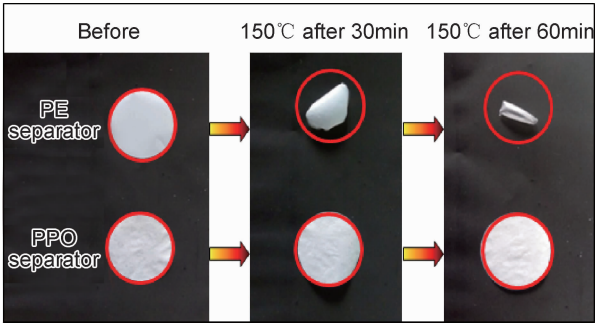


图 5 PE 膜和 PPO 纳米纤维膜的耐热性

Fig. 5 Thermal resistance of PE separator and PPO separator

2.4 隔膜的电化学性能

离子电导率和电化学稳定窗口是影响隔膜性能的关键指标。图 6 所示为室温下隔膜的交流阻抗曲线及不同温度下的离子电导率曲线。由图 6(a) 及其高频

区域放大图(嵌入图)所示,PPO 膜和 PE 膜的本体电阻 R_b 分别为 2.2Ω 和 2.7Ω ,按照厚度分别为 $25\mu\text{m}$ 和 $20\mu\text{m}$,计算可得室温下 PPO 膜和 PE 膜的锂离子电导率分别为 $1.15\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $0.68\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。该测试结果与前述讨论结果一致,即 PPO 纳米线微膜的表面性质和高孔隙率显著提升了隔膜的离子传递效率,这将改善电池的快速充放电性能。由图 6(b)所示,在整个测试温度范围内,PPO 膜均显示出更高的离子电导率,这主要是由于该膜的孔道结构和表面亲液性优于 PE 膜。图 7 所示为室温下两种隔膜的线性伏安扫描曲线,该测试可确定隔膜在电池环境中的稳定性。可见,两种隔膜在 4.8V 以下均非常稳定,未表现出副反应,可以满足锂离子电池的要求^[9]。上述说明,PPO 纳米纤维膜的离子传递阻力较小,有利于改善电池的快速充放电性能,同时,该隔膜的电化学稳定性也较

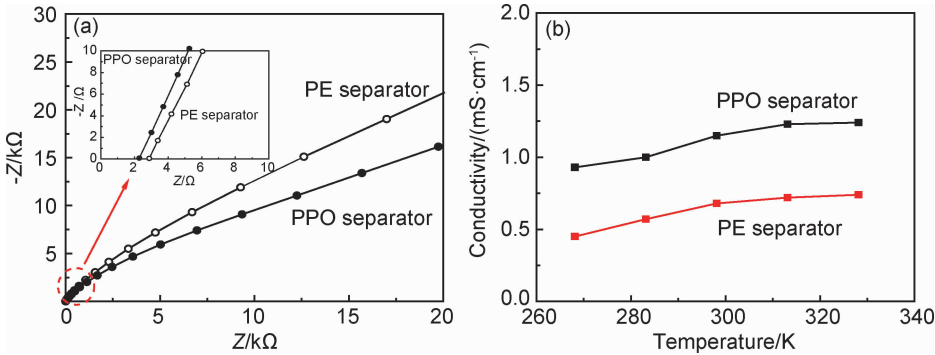


图 6 PE 膜和 PPO 膜在 298.15K 下的阻抗谱(a)及不同温度下的离子电导率(b)

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra at 298.15K (a) and ion conductivity at different temperatures (b) of PE separator and PPO separator

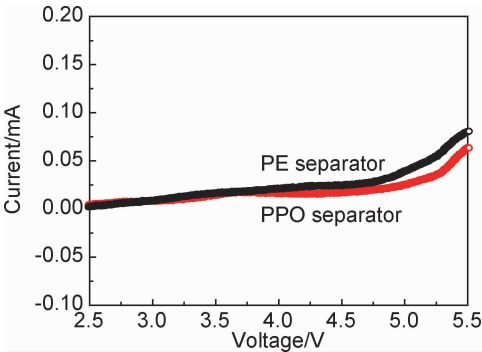


图 7 PE 膜和 PPO 膜的线性伏安扫描曲线

Fig. 7 Liner sweep voltammetry of PE separator and PPO separator

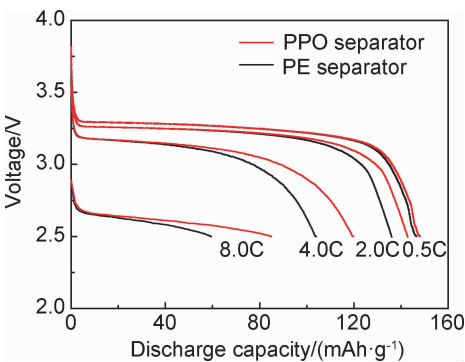


图 8 PE 膜和 PPO 膜装配电池的倍率放电曲线

Fig. 8 C-rate discharge capacities of PE separator and PPO separator

好,可以满足锂电池的需要。

对上述隔膜装配电池进行充放电测试。图 8 所示为两种电池的倍率放电曲线,即不同放电电流密度下的容量曲线。由图 8 可见,在低倍率放电条件下,不同隔膜装配电池的放电容量基本一致,均可达到

$150\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,放电平台也相似。但是,随着放电电流密度的提高,隔膜间的放电性能表现出较大区别,如随着放电倍率的提升,PE 膜电池的放电容量衰减明显,其 8.0C 的放电容量只有 0.5C 时的 35% 左右,而 8.0C 时 PPO 纳米纤维膜的放电容量仍保持其

0.5C 时的 65% 以上。该测试结果说明, PPO 纳米纤维膜所装配电池具有较好的大电流放电能力, 这一性能与前述讨论中关于隔膜电解液亲和性和离子电导率的表征一致^[15]。

图 9 所示为 PE 膜和 PPO 纳米纤维膜装配电池的循环充放电曲线。可见, 两种隔膜显示出较好的初始充放电性能, 如首次充电容量均超过 $150\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电容量也基本相同, 约为 $146\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在

0.5C 下, 经历了 200 次的循环充放电后, PE 膜和 PPO 纳米纤维膜装配电池的放电容量表现出一定差别。在整个测试过程中 PPO 膜的充电容量和放电容量均略高于 PE 膜, 且随着充放电循环次数的增加, 该区别愈加明显, 如第 200 次循环时 PPO 膜放电容量仍保持在 $135\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 PE 膜装配电池的放电容量降至 $125\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。上述讨论证实, PPO 纳米纤维膜良好的多孔结构和电解液亲和性提升了锂离子

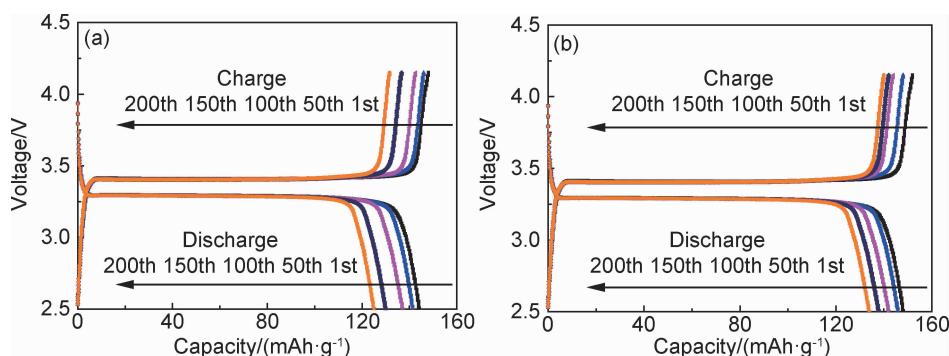


图 9 PE 膜(a)和 PPO 膜(b)装配电池的循环充放电曲线

Fig. 9 Cycling charge-discharge performance of PE separator (a) and PPO separator (b)

电池的循环寿命。

3 结论

(1) 聚苯醚基纳米纤维锂电隔膜具有丰富的三维孔道结构, 平均孔径为 500nm, 孔隙率约为 74%, 为传统聚烯烃的 2 倍。

(2) 聚苯醚基纳米纤维膜具有优越的亲液性和电解液吸收/保持能力, 同时该隔膜显示出较好的热稳定性, 在 150°C , 60min 的热处理条件下未发生明显热收缩。

(3) 聚苯醚基纳米纤维膜的大电流放电性能和循环性能等方面均优于聚烯烃膜, 显示出较好的应用前景。

参考文献

[1] 王洪建, 程健, 任永强, 等. 高安全性锂离子电池隔膜制造工艺研究进展[J]. 电源技术, 2016, 12: 2466-2468.
WANG H J, CHENG J, REN Y Q, et al. Research progress of high-security lithium-ion battery separator manufacturing process [J]. Chinese Journal of Power Source, 2016, 12: 2466-2468.

[2] 张洪涛, 尚华, 顾波, 等. 沸石基锂离子电池隔膜的制备与性能[J]. 材料工程, 2017, 45(12): 83-87.
ZHANG H T, SHANG H, GU B, et al. Preparation and performances of zeolite-based separator for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(12): 83-87.

[3] 沈衡, 赵宁, 徐坚. 锂离子电池隔膜专利分析与发展趋势[J]. 高分子学报, 2015(11): 1266-1270.
SHEN H, ZHAO N, XU J. Patent analysis of separator for li-ion batteries and its development tendency [J]. Acta Polymerica Sinica, 2015(11): 1266-1270.

[4] ARORA P, ZHANG Z M. Battery separators [J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4419-4462.

[5] 董鹏, 张英杰, 刘嘉铭, 等. 纳米磷酸铁包覆锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的制备及其电化学性能[J]. 材料工程, 2017, 45(11): 49-57.
DONG P, ZHANG Y J, LIU J M, et al. Fabrication and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ coated with nano FePO_4 as cathode material for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(11): 49-57.

[6] 李梅, 李志强. 静电纺丝机理最新研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(24): 30-35.
LI M, LI Z Q. Recent development in study on mechanism of electrospinning [J]. Materials Review, 2014, 28(24): 30-35.

[7] CHERUVALLY G, KIM J K, CHOI J W, et al. Electrospun polymer membrane activated with room temperature ionic liquid: novel polymer electrolytes for lithium batteries [J]. J Power Sources, 2007, 172: 863-869.

[8] MIAO Y E, ZHU G N, HOU H Q, et al. Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion Batteries [J]. J Power Sources, 2013, 226: 82-86.

[9] THACKERAY M M, WOLVERTON C, ISAACS C D. Electrical energy storage for transportation approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(1): 7854-7863.

- [10] CHEN W J, SHI L Y, WANG Z Y, et al. Porous cellulose diacetate-SiO₂ composite coating on polyethylene separator for high performance lithium-ion battery [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147: 517-524.
- [11] LEE H, YANILMAZ M, TOPRAKCI O, et al. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7 (12): 3857-3886.
- [12] TEVI T, YAGHOUBI H, WANG J, et al. Application of poly (p-phenylene oxide) as blocking layer to reduce self-discharge in supercapacitors [J]. J Power Sources, 2013, 241: 589-596.
- [13] WOO J J, NAM S H, SEO S J, et al. A flame retarding separator with improved thermal stability for safe lithium-ion batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2013, 35: 68-71.
- [14] YANILMAZ M, LU Y, ZHU J D, et al. Silica/polyacrylonitrile hybrid nanofiber membrane separators *via* sol-gel and electrospinning techniques for lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2016, 313: 205-212.
- [15] ZHU Y, YIN M, LIU H S, et al. Modification and characterization of electrospun poly (vinylidene fluoride)/poly (acrylonitrile) blend separator membranes [J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 112: 31-37.

收稿日期:2017-04-17;修订日期:2018-01-11

通讯作者:尹晓燕(1976—),女,副教授,博士,研究方向为化学电源用新型隔膜的设计和制备,联系地址:山东省淄博市山东理工大学化工学院(255000),E-mail: 2146741135@qq.com

(本文责编:高 磊)