

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 32420121152137

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

锂离子电池功能化陶瓷涂覆隔膜的制作
和性能研究

Synthesis and Performance of Functional Ceramic-coated
Separator for Lithium-ion Battery

杨 婷 婷

指导教师姓名: 赵金保 教授

专业名称: 能源化学

论文提交日期: 2015 年 5 月

论文答辩时间: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

锂离子电池被广泛用于便携设备领域,也被认为是最具有应用前景的电动汽车动力电池体系。但其现有体系的工作模式(尤其是作为电动汽车的动力电源时)在技术上仍然存在巨大的安全隐患。隔膜是锂离子电池中防止正负极材料直接接触而造成短路的隔板,是保障锂离子电池安全的一大关键因素。目前,商品化的液态锂离子电池大多选用微孔聚烯烃膜作为隔膜,它虽具有适宜的孔径、稳定的化学性能、足够的机械强度等优点,但由于在高温下尺寸稳定性差,容易收缩甚至熔化破膜,造成电池内部短路,可能导致电池发生热失控而起火爆炸。此外非极性的聚烯烃隔膜具有疏水的表面和较低的表面能,导致其与极性电解液之间亲和性较差。

目前,陶瓷涂覆隔膜(陶瓷隔膜)被认为是一种能够有效解决以上问题的方法。陶瓷涂层对陶瓷隔膜的性能起到关键作用,而陶瓷粉体是陶瓷涂层的关键组成成分。大量研究结果都表明,材料的性能与其组成、结构、形貌、粒径等因素密切相关。因此,微观的陶瓷粉体性质会直接影响宏观的陶瓷涂层特性进而对陶瓷隔膜性能产生影响。本课题在传统陶瓷隔膜能够有效抑制热收缩的基础上,另从陶瓷粉体的结构和成分两个方面入手,对其进行良好地设计和控制,以此复合进新的功能特性,最终制得具有复合功能特性的陶瓷粉体,以提高陶瓷隔膜的各方面性能,进而改善锂离子电池的各项性能。

本文探究了具有有机-无机复合结构的陶瓷粉体对陶瓷隔膜性能的影响。用无皂乳液聚合法在二氧化硅(SiO_2)球形陶瓷粉体表面包覆一层聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)壳层。将 SiO_2 -PMMA 核壳结构亚微球涂覆在聚乙烯(PE)隔膜表面制备成涂覆 SiO_2 -PMMA 核壳结构亚微球的结构功能化陶瓷隔膜。该隔膜结合了陶瓷隔膜在高温下能保持尺寸稳定和凝胶聚合物电解质(GPE)能稳定电解液的优点。具有良好耐热性的 SiO_2 核能够有效抑制隔膜的热收缩,提高电池安全性。PMMA 壳层加强了隔膜与电解液间的相互作用,提高了隔膜与电解液的亲和性。且 PMMA 经过电解液活化后,形成了凝胶态物质,使得该陶瓷隔膜具备了 GPE 的功能特性,能够有效地吸收和保持电解液。

本文不仅在结构方面优化陶瓷粉体,同时尝试在成分方面将其功能化并探究陶瓷粉体成分功能化对陶瓷隔膜性能的影响。在正硅酸乙酯水解过程中加入含硼化合物,将具有缺电子特性的硼元素(B)引入硅氧(Si-O)骨架中。将含硼二氧化硅(B-SiO₂)单面涂覆于PE隔膜上制成了涂覆B-SiO₂的结构功能化陶瓷隔膜。耐热性良好的SiO₂在PE隔膜表面形成骨架结构,维持隔膜在高温下的尺寸稳定性,提高电池安全性。该隔膜与电解液的亲和性、吸液率和离子电导率均有提升。含硼官能团的缺电子效应与电解液中的阴离子发生相互作用,从而促进锂盐解离,固定阴离子,提高锂离子迁移数。组装了该隔膜的电池,在倍率性能方面得到了一定的提高。

关键词: 锂离子电池 陶瓷隔膜 功能化 核壳结构 聚甲基丙烯酸甲酯 硼

Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) have been widely used in portable electronic devices and are considered to be the most competitive power source for hybrid electric vehicles (HEVs), plug-in hybrid electric vehicles (PHEVs) and pure electric vehicles (PEVs). However, despite providing high-energy-density storage, LIBs have been seriously plagued by safety issues. The safety performance of LIBs, closely related to the performance of separator, is considered one of the most important factors in these application fields. Currently, micro-porous membranes are mainly used as separators for commercial LIBs due to their suitable pore size, excellent mechanical strength and chemical stability. Nevertheless, their low dimensional stability at high temperature, which induces internal short circuits between electrodes, results in the thermal runaway of the batteries and eventually leads to safety issues. Furthermore, the large difference in polarity between the non-polar polyolefin separators and the polar organic liquid electrolytes leads to poor wettability.

The application of ceramic-coated separators has been proved to be a particularly promising method to solve these problems. Ceramic coating layer, which is composed of ceramic powder, plays an important role on the property of ceramic-coated separator. As a result, the property of ceramic powder has direct effect on the ceramic coating layer and thus influences the property of ceramic-coated separator. Plenty of scientific research has indicated that the performance of material is closely related to its composition, structure, morphology, particle size and other factors. Therefore, our research focuses on two aspects: the structure and the composition of the ceramic powder. We design and control the structure and the composition of the ceramic powder to improve the performance of it and introduce new functions and thus we develop functional ceramic-coated separators with multi-functional properties.

We explore the effect of organic-inorganic composite material on the ceramic-coated separator in Chapter 3. A functional ceramic-coated separator (FCC separator) is developed by coating core-shell structured silica-poly (methyl methacrylate) (SiO_2 -

PMMA) sub-microspheres on one side of a conventional porous polyethylene (PE) separator. The separator possesses multi-functional properties of better separator dimensional stability and higher electrolyte stability by combining the advantages of both the ceramic-coated separator and the gel polymer electrolyte. The heat-resistant SiO₂ core particles effectively protect the FCC separator from thermal shrinkage. Meanwhile, the PMMA shells form a gel after swelling and activation by the liquid electrolyte, which endows the FCC separator with the functional properties of the GPE to stabilize the electrolyte. As a result, the FCC separator shows considerable wettability for the liquid electrolyte and outstanding electrolyte retention ability at elevated temperature.

We explore how the introduction of different components to the ceramic powder can affect the performance of the ceramic-coated separator in Chapter 4. Boride is added during the process of preparation of SiO₂ according to the Stöber method to form SiO₂ containing boron (B-SiO₂). A B-SiO₂ separator is developed by coating B-SiO₂ sub-microspheres on one side of a conventional porous PE separator. The heat-resistant SiO₂ core particles effectively protect the separator from thermal shrinkage. And the liquid electrolyte wettability and ionic conductivity are also improved. The electron deficient effect of boron interacts with the anion in electrolyte, promoting the dissociation of lithium salt in electrolyte and thus enhances the lithium ion transference numbers. Meanwhile, the cells assembled with such separator demonstrate better C-rate capability.

Keywords: lithium-ion battery; ceramic-coated separator; functionalization; core-shell structure; poly (methyl methacrylate); boron

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池简介	1
1.1.1 锂离子电池的原理.....	1
1.1.2 锂离子电池的特点.....	2
1.1.3 锂离子电池的关键材料.....	3
1.2 锂离子电池隔膜	4
1.2.1 锂离子电池隔膜的性能要求.....	5
1.2.2 锂离子隔膜的制备方法.....	7
1.2.3 锂离子电池隔膜的市场现状.....	10
1.3 锂离子电池隔膜研究现状	11
1.3.1 商业化隔膜存在的问题.....	11
1.3.2 隔膜改性方法.....	14
1.4 本论文的研究目的和主要内容	19
1.4.1 本论文的研究目的.....	19
1.4.2 本论文的主要内容.....	20
参考文献	21
第二章 实验部分	26
2.1 实验药品和仪器	26
2.1.1 实验药品.....	26
2.1.2 实验仪器.....	27
2.2 测试表征方法	27
2.2.1 表征仪器.....	27
2.2.2 材料表征技术.....	28
2.2.3 隔膜性能表征技术.....	30

2.3 电池组装及充放电测试	32
2.3.1 正极电极片的制作.....	32
2.3.2 负极电极片的制作.....	33
2.3.3 电池的组装.....	34
参考文献	36
第三章 涂覆二氧化硅-聚甲基丙烯酸甲酯核壳结构亚微球的结构功能陶瓷隔膜的制备及其性能研究	37
3.1 前言	37
3.2 实验内容	38
3.2.1 SiO ₂ -PMMA 核壳结构亚微球的制备.....	38
3.2.2 涂覆 SiO ₂ -PMMA 核壳结构亚微球的结构功能陶瓷隔膜的制备.....	39
3.3 实验结果与讨论	39
3.3.1. SiO ₂ 和 SiO ₂ -PMMA 核壳结构亚微球的形貌及傅里叶红外光谱表征	39
3.3.2 PE 隔膜和功能化陶瓷隔膜的形貌表征.....	42
3.3.3 PE 隔膜和功能化陶瓷隔膜的性能测试.....	43
3.3.4 PE 隔膜和功能化陶瓷隔膜对电池性能的影响.....	48
3.4 小结	51
参考文献	53
第四章 涂覆含硼二氧化硅的成分功能化陶瓷隔膜的制备及其性能的研究.....	57
4.1 前言	57
4.2 实验内容	58
4.2.1 硼源的选择.....	58
4.2.2 含硼二氧化硅颗粒的制备.....	58
4.2.3 涂覆含硼二氧化硅的成分功能化陶瓷隔膜的制备.....	58
4.3 实验结果与讨论	59
4.3.1 硼源的选择.....	59
4.3.2 B-SiO ₂ 的形貌和傅里叶红外光谱表征	61

4.3.3 PE 隔膜和 B-SiO ₂ 隔膜的形貌表征、锂离子迁移数测试及 B-SiO ₂ 隔膜的优选.....	64
4.3.4 PE 隔膜和优选 B-SiO ₂ (2:8) 隔膜的性能测试.....	68
4.3.5 PE 隔膜和优选 B-SiO ₂ (2:8) 隔膜对电池性能的影响.....	71
4.4 小结	73
参考文献	75
第五章 结论及展望	77
5.1 结论	77
5.2 展望	78
硕士期间发表的论文	79
硕士期间申请的专利	80
致谢.....	81

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The profile of lithium ion battery	1
1.1.1 Principle of lithium ion battery	1
1.1.2 Characteristics of lithium ion battery.....	2
1.1.3 Compositions of lithium ion battery	3
1.2 Separator for lithium ion battery	4
1.2.1 Performance requirements of the separator	5
1.2.2 Preparation methods of the separator.....	7
1.2.3 Market condition of the separator	10
1.3 Research Status of the separator	11
1.3.1 Problems of the commercial separator.....	11
1.3.2 Improvement methods of the commercial separator.....	14
1.4 Research purpose and main content of this paper	19
1.4.1 Research purpose of this paper	19
1.4.2 Main content of this paper	20
References	21
Chapter 2 Experimental section	26
2.1 Experimental supplies	26
2.1.1 Chemical reagents and materials	26
2.1.2 Instruments.....	27
2.2 Characterization methods	27
2.2.1 Characterization instruments	27
2.2.2 Materials characterization methods	28
2.2.3 Characterization of the separator	30

2.3 Assembly and performance testing of cells.....	32
2.3.1 Preparation of the cathode	32
2.3.2 Preparation of the anode	33
2.3.3 Assembly of cells	34

References.....	36
------------------------	-----------

Chapter 3 Preparation and performance research of the functional separator coated with core-shell structured silica-poly(methyl methacrylate) sub-microspheres	37
---	-----------

3.1 Introduction.....	37
------------------------------	-----------

3.2 Experimental	38
-------------------------------	-----------

3.2.1 Synthesis of core-shell structured SiO ₂ -PMMA sub-microspheres	38
--	----

3.2.2 Preparation of the functional ceramic-coated separator.....	39
---	----

3.3 Results and discussion	39
---	-----------

3.3.1 Morphology and FT-IR characterization of core-shell structured SiO ₂ -PMMA sub-microspheres	39
--	----

3.3.2 Morphology characterization of PE separator and the functional ceramic-coated separator	42
---	----

3.3.3 Performance test of PE separator and the functional ceramic-coated separator.....	43
---	----

3.3.4 The effect of PE separator and the functional ceramic-coated separator on cells	48
---	----

3.4 Summary.....	51
-------------------------	-----------

References.....	53
------------------------	-----------

Chapter 4 Preparation and performance research of the functional separator coated with B-SiO₂ sub-microspheres	57
--	-----------

4.1 Introduction.....	57
------------------------------	-----------

4.2 Experimental	58
-------------------------------	-----------

4.2.1 Selection of boron source.....	58
--------------------------------------	----

4.2.2 Preparation of B-SiO ₂ sub-microspheres	58
--	----

4.2.3 Preparation of B-SiO ₂ separator.....	58
4.3 Results and discussion	59
4.3.1 Selection of boron source.....	59
4.3.2 Morphology and FI-IR characterization of B-SiO ₂ sub-microspheres ..	61
4.3.3 Morphology characterization and lithium ion transference numbers test of PE separator and B-SiO ₂ separator and the optimization selection of B-SiO ₂ separator	64
4.3.4 Performance test of PE separator and the selected B-SiO ₂ (2:8) separator	68
4.3.5 The effect of PE separator and the selected B-SiO ₂ (2:8) separator on cells	71
4.4 Summary.....	73
References	75
Chapter 5 Conclusions and outlook	77
5.1 Conclusions.....	77
5.2 Outlook.....	78
Papers related to the research	79
Patents related to the research	80
Acknowledgement	81

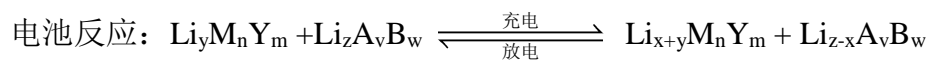
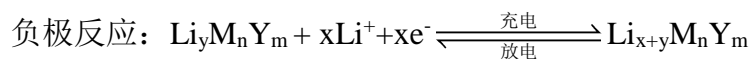
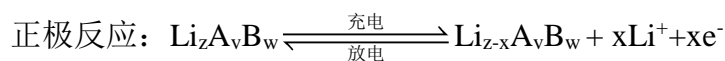
第一章 绪论

1.1 锂离子电池简介

如今，世界各国共同面对着能源危机与环境污染等严峻问题。一方面，由于工业迅猛发展和经济不断增长，人类对于能源的需求日益加大，而化石矿物能源等不可再生，导致了能源的供给与需求之间的矛盾不断加大，能源危机问题日益突出；另一方面，大量使用化石矿物能源造成了雾霾、全球气候变暖等一系列世界性难题。为此，各国纷纷将改善能源结构、发展新型清洁能源及其相关技术作为研究和发展的重点，大力发展一些可持续利用的二次能源，如风能、生物质能、太阳能和潮汐能等。而发展合适的储能装置对于可再生能源的利用至关重要。锂离子二次电池，作为一种极其重要的能源储存和转换器件，因具有质量轻、体积小、工作电压高、能量密度高、自放电少、循环寿命长、无记忆效应及环境友好等优点受到科研界和产业界的瞩目。近年来已在便携式电子产品领域获得广泛的应用^[1-4]，在电动汽车(EV/HEV/PHEV)、电网储能和航天等重大领域也获得了积极的研究推广和示范性应用^[5-8]。

1.1.1 锂离子电池的原理

锂离子电池通过电化学反应将电能和化学能进行相互转化，是一种储存能量和供给能量的装置。在充放电的过程当中，锂离子在电池的正负极材料之间进行嵌入和脱出，同时伴随着电子的获取和给予^[9]。充电时，在外加电场的作用下，原本分布在正极活性物质特定晶格位置里的锂离子脱出，经过电解质向能量较高的负极迁移，然后进入负极活性物质的特定晶格位置里。此时，负极处于富锂状态，正极处于贫锂状态，电子的补充电荷经由外电路供给到负极，与从电池内部到达负极的锂离子汇合，使得正、负极活性物质重新变成电中性体，确保电荷平衡。放电过程则相反。若以 $\text{Li}_z\text{A}_v\text{B}_w$ 表示正极材料， $\text{Li}_y\text{M}_n\text{Y}_m$ 表示负极材料，则电极和电池反应式可以分别表示为^[10]：



锂离子电池的充放电原理如图 1.1 所示。

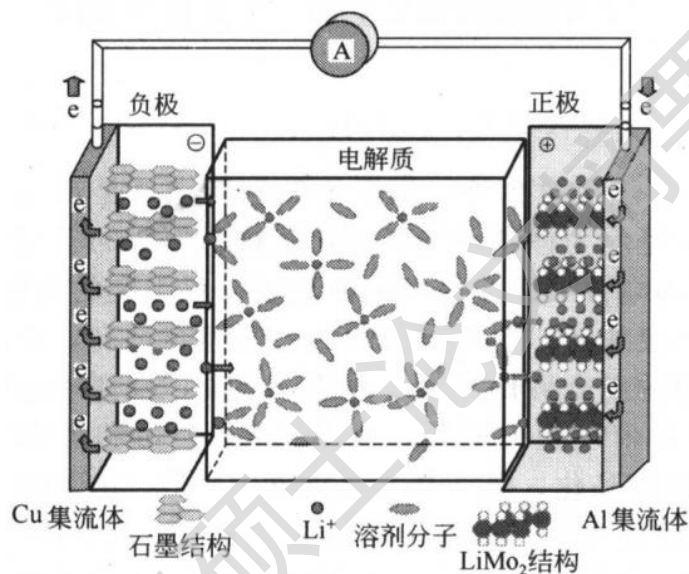


图 1.1 锂离子电池的充放电原理示意图^[10]

Fig. 1.1 Schematic diagram of the principle of lithium ion battery

1.1.2 锂离子电池的特点

现代生活中常用的二次电池主要有镍镉(Ni-Cd)电池、镍氢(Ni-MH)电池、铅酸(lead acid)电池、锂离子电池和可充碱性电池等。它们的主要性能对比见表 1.1。

相比于其他的二次电池，锂离子电池的工作电压较高、容量更大，比能量也更高，但体积较小、重量较轻；自放电速率较低、无记忆效应，允许的工作温度范围也更宽。此外，锂离子电池循环使用寿命长，安全性高，也更加环保^[11-14]。这些优点使锂离子电池在电子产品市场上的份额逐年增长，也在电动汽车和储能系统方面备受瞩目。

表 1.1 常用二次电池的主要性能对比^[10]。

Table 1.1 The comparison of commonly used secondary batteries.

性能与指标	镍镉电池	镍氢电池	铅酸电池	锂离子电池	可充碱性电池
商品化时间/年	1950	1990	1970	1991	1992
质量比能量/ (Wh/kg)	45-80	60-120	30-50	110-160	80 (初次)
标称电压/V	1.25	1.25	2	3.6	1.5
循环寿命/次	1500	300-500	200-300	500-1000	50-80
快充时间/h	1	3	10	3	2.5
抗过充性能	中	差	优	很差	中
自放电速率(每月)/%	20	30	5	10	0.3
内阻/ Ω	150 (6V 级)	250 (6V 级)	<100(12V 级)	200(7.2V 级)	200-2000 (6V 级)
最大放电电流/C	20	5	5	>2	0.5
最佳放电电流/C	1	0.5	0.2	1	0.2
操作温度/ $^{\circ}\text{C}$	-40-60	-20-60	-20-60	-20-60	0-65
维护周期/月	1.5	2.5	4	免	免
记忆效应	有	有	无	无	无
对环境的影响	污染	污染	污染	无污染	污染
电池组造价/元	约 50 (7.2V 级)	约 60 (7.2V 级)	约 25 (6V 级)	约 100 (7.2V 级)	约 15 (9V 级)

1.1.3 锂离子电池的关键材料

锂离子电池主要有五大关键组成部分，分别为：正极材料，负极材料，隔膜，电解质，外壳与电极引线。

根据材料的化学组成，正极材料可以分为过渡金属嵌锂氧化物（如层状化合物 LiCoO_2 ， LiNiO_2 ，橄榄石型的 LiFePO_4 ，尖晶石型的 LiMn_2O_4 等）、金属氧化物（如 MnO_2 ， V_2O_5 ，铁的氧化物 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ， Fe_3O_4 等）和金属硫化物（如 TiS_2 ， MoS_2 ， CuS 等）和其他正极材料。

负极材料种类繁多，根据主体相的化学组成可以分为无机非金属材料、金属

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.