

06.4

Микропористые полимерные пленки как сепараторы для литий-ионных аккумуляторов

© В.В. Пакальнис¹, И.С. Курындин², Д.И. Герасимов², Г.К. Ельяшевич²¹ Аккумуляторная компания „Ригель“, Санкт-Петербург, Россия² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: elya@hq.mascro.ru

Поступило в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 24 мая 2023 г.

Принято к публикации 31 мая 2023 г.

Разработаны новые пористые пленки из полиэтилена, полипропилена и поливинилиденфторида как сепараторы для литий-ионных аккумуляторов. Пленки получены методом, основанным на экструзии расплавов полимеров. Проведены исследования аккумуляторов в режиме зарядно-разрядных циклов. Показано, что данные пористые материалы по эксплуатационным характеристикам не уступают, а по ряду параметров превосходят промышленные сепараторы „Celgard 2400“. Установлено, что использование полиэтиленовых сепараторов позволяет предотвратить аварийную ситуацию при работе аккумулятора, вызванную неконтролируемым повышением температуры.

Ключевые слова: полиэтилен, полипропилен, поливинилиденфторид, сепаратор, литий-ионный аккумулятор.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.15.55860.19595

Литий-ионные аккумуляторы находят широкое применение в портативной и автономной электротехнике благодаря сочетанию компактности исполнения, низкой саморазрядки и отсутствия эффекта памяти. Ключевую роль в работе аккумуляторов играет сепаратор, который разделяет пространство между катодом и анодом и при этом пропускает электролит. Основными требованиями, предъявляемыми к сепараторам [1,2], являются инертность к другим материалам аккумулятора и пропускная способность, обеспечивающая транспорт ионов. Для литий-ионных аккумуляторов существует дополнительное требование: сепаратор должен препятствовать росту дендритов лития при зарядке аккумуляторов. Преимущества полимерных пленок в качестве сепараторов состоят в их высокой химической стойкости к агрессивным средам, включая электролиты, хороших механических свойствах (прочности и эластичности) и небольшой толщине (15–30 μm).

Альтернативой традиционным пленочным сепараторам являются нетканые материалы из полимерных волокон. По сравнению с пленочными они обладают большей удельной объемной электрической емкостью и меньшим электрическим сопротивлением [3,4]. Однако их недостатком является низкая стойкость к прорастанию дендритов лития. Также нетканые сепараторы из-за низкой плотности, как правило, уступают пленочным по механической прочности. Кроме того, метод их получения основан на использовании органических растворителей, что требует решения экологических проблем, связанных с их регенерацией и утилизацией. Перспективность пленочных сепараторов связана с возможностью их использования в аккумуляторах высокой

мощности, так как ориентированная структура данных материалов предполагает усадку пленки при нагревании, сопровождающуюся закрытием пор, что предотвращает перегрев и самовоспламенение.

В настоящей работе пленочные полимерные сепараторы были получены методом, основанным на экструзии расплавов полимеров [5,6]. Процесс изготовления является экологически безопасным, так как в нем не используются токсичные вещества и растворители. Пропускание электролита в получаемых материалах обеспечивается наличием в их пористой структуре сквозных каналов. Метод является высокотехнологичным и экономически эффективным, поскольку для производства пористой пленки используется типовое оборудование для переработки пластмасс. Актуальность работы связана с необходимостью развития российских технологий производства материалов, необходимых для работы устройств широкого применения, с целью замены ими ранее использовавшихся импортных аналогов.

Цель настоящей работы состоит в исследовании и анализе функционирования сепараторов из полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и поливинилиденфторида (ПВДФ) в литий-ионных аккумуляторах в сравнении с полипропиленовыми сепараторами торговой марки „Celgard 2400“.

Пористые пленки были получены из гранул полиэтилена ПЭНД-276 (Ставролен, Россия), полипропилена PPG-1035 (Ставролен, Россия) и поливинилиденфторида Kynar-720 (Atofina Chemicals, США).

Температура плавления пленок определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 204 F1 Calorimeter, Netzsch). Толщина образцов

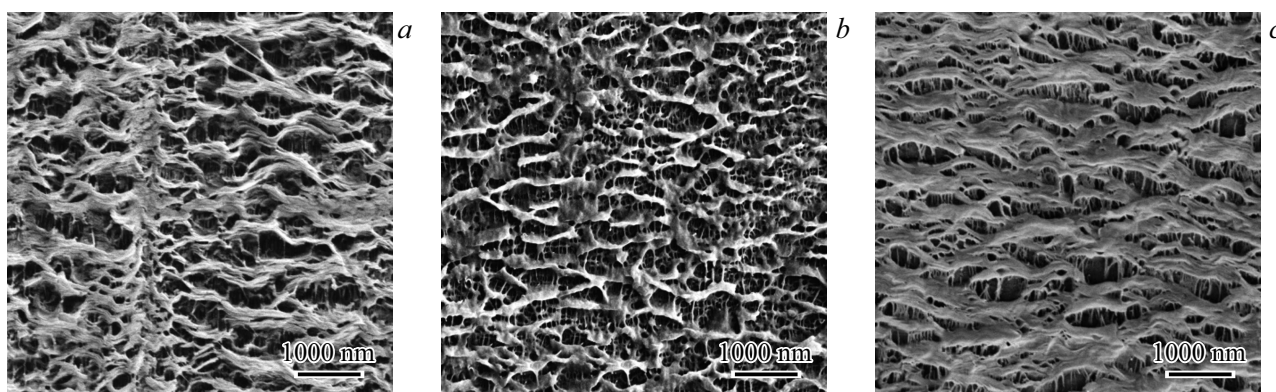


Рис. 1. Электронно-микроскопические картины поверхности пористых пленок из ПЭ (а), ПП (б) и ПВДФ (с).

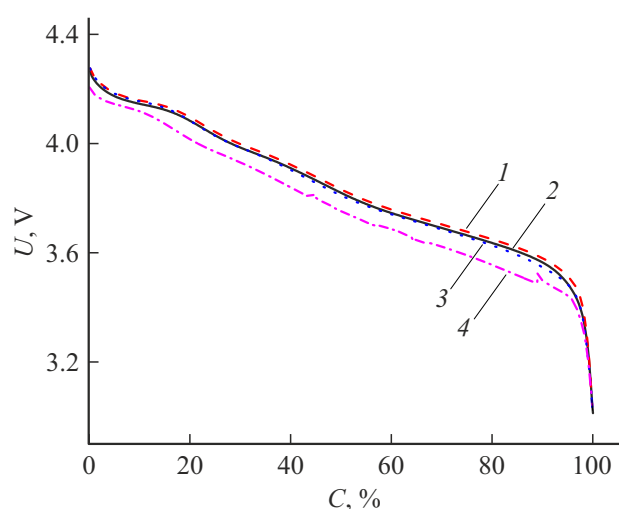


Рис. 2. Разрядные кривые для аккумуляторов с сепаратором „Celgard 2400“ (1) и пористыми пленками из ПЭ (2), ПП (3) и ПВДФ (4).

измерялась с помощью цифрового микрометра (Vogel 0-50x0.001). Общая пористость сепараторов рассчитывалась из соотношения плотностей пористой и плотной пленок по данным, полученным гравиметрическим методом. Проницаемость определялась по скорости протекания этанола через пористую пленку. Размеры и число сквозных пор оценивались методом фильтрационной порометрии по зависимости скорости протекания несмачивающей жидкости (смесь этанол:вода, 30:70) через сепаратор от давления. Механические характеристики (прочность) измерялись на разрывной машине 2166 P-5 (Точприбор) при одноосном растяжении образцов.

Полученные сепараторы имеют высокие значения общей пористости и проницаемы для жидкостей и газов (см. таблицу). В пористой структуре пленок содержатся как замкнутые в объеме пленки, так и сквозные поры. Проницаемость сепараторов для электролита, которая регулирует внутреннее сопротивление аккумулятора (и соответственно эффективность его работы), зависит от

размеров и числа сквозных каналов, соединяющих поверхности пленки. В полученных материалах средние размеры сквозных пор составляют 180, 140 и 30 nm для ПЭ-, ПП- и ПВДФ-пленок соответственно. Наиболее крупнопористая структура ПЭ-пленок сообщает им и самую высокую проницаемость. Как видно из таблицы, проницаемость для жидкости у данных ПЭ- и ПП-пленок значительно выше, чем у промышленного аналога „Celgard 2400“.

Сквозные каналы формируются при слиянии закрытых пор и имеют извилистую форму, благодаря чему обеспечивается препятствие росту дендритов лития. Механизм образования сквозных каналов [5,6] приводит к появлению рельефной поверхности пленок (рис. 1), иллюстрирующей характер внутренней пористой структуры.

Для проверки возможности применения предлагаемых пористых пленок в качестве сепараторов для литий-ионных аккумуляторов их устанавливали в дисковые макеты формата CR2032. В качестве катодного материала использовали смешанный оксид марки NCM811, в качестве анодного — металлический литий. Электролитом являлся 1M раствор LiPF_6 в смеси алкил карбонатов.

Дисковые макеты подвергали десяти зарядно-разрядным циклам в десятичасовом режиме в диапазоне напряжений от 3.0 до 4.3 V. На рис. 2 показана зависимость напряжения дисковых макетов (U) с различными сепараторами от приведенной емкости (C) для второго цикла. В ходе десяти циклов деградации характеристик не происходило. Полученные данные показывают, что сепараторы из ПЭ, ПП и сепараторы „Celgard 2400“ демонстрируют идентичную работу с точки зрения разрядных характеристик (рис. 2). Снижение среднеразрядного напряжения для аккумуляторов с сепаратором из ПВДФ объясняется его более высоким сопротивлением в электролите по сравнению с сопротивлением ПЭ- и ПП-сепараторов, что хорошо согласуется с данными по проницаемости, представленными в таблице.

Таким образом, все исследуемые пористые пленки в качестве сепараторов реализуют ионную проводимость в аккумуляторах. При этом ПЭ- и ПП-пленки обеспечива-

Характеристики полимерных пористых сепараторов

Характеристика	ПЭ	ПП	ПВДФ	„Celgard 2400“
Температура плавления, °С	132 ± 1	172 ± 1	168 ± 1	165
Толщина, μm	16 ± 2	33 ± 2	20 ± 2	25
Общая пористость, %	39 ± 3	38 ± 3	28 ± 2	41
Проницаемость для жидкости, l/(m ² · h · atm)	120 ± 20	60 ± 10	0.7 ± 0.1	8.7
Прочность при разрыве, МПа	110 ± 10	130 ± 10	140 ± 20	142

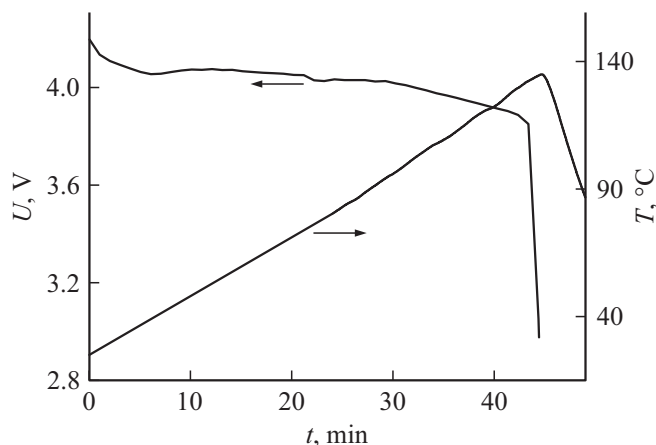


Рис. 3. Изменение во времени напряжения дискового макета с пористой пленкой из ПЭ в качестве сепаратора при внешнем нагревании.

ют работу аккумулятора на уровне зарубежных аналогов и могут выступать в качестве их успешной замены.

Известно, что широко используемым методом предотвращения теплового „разгона“ (неконтролируемого перегрева) литий-ионных аккумуляторов является применение ПЭ-сепараторов, способных к „заплавлению“ (закрытию сквозных пор для прохождения электролита) при температурах выше 100°С [1,7]. Для имитации аварийной работы при перегреве дисковый макет с ПЭ-сепаратором принудительно нагревали в процессе разряда. Как видно из рис. 3, при температурах около 130°С наблюдается резкое падение напряжения, обусловленное блокировкой ионной проводимости. В условиях самонагрева аккумулятора в результате протекания электрического тока (например, тока короткого замыкания) „заплавление“ ПЭ-сепаратора приведет к размыканию электрической цепи и предотвратит развитие нештатной ситуации (возгорание).

Таким образом, полученные в работе микропористые пленки по своим эксплуатационным характеристикам не уступают зарубежным аналогам и могут применяться в качестве сепараторов при производстве литий-ионных аккумуляторов, обеспечивая их эффективную работу и безопасность эксплуатации. Развитие технологий для данного производства внесет вклад в решение проблемы замены импортных компонентов отечественными материалами.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Министерства науки и образования РФ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Jang, J. Oh, H. Jeong, W. Kang, C. Jo, *Materials*, **13** (20), 4625 (2020). DOI: 10.3390/ma13204625
- [2] R. Liu, B. Yuan, S. Zhong, J. Liu, L. Dong, Y. Ji, Y. Dong, C. Yang, W. He, *Nano Select.*, **2** (12), 2308 (2021). DOI: 10.1002/nano.202100118
- [3] S.V. Makhov, A.V. Ivanishchev, A.V. Ushakov, D.V. Makhov, *Energies*, **13** (1), 18 (2020). DOI: 10.3390/en13010018
- [4] S.V. Makhov, A.V. Ivanishchev, *Energies*, **13** (9), 2183 (2020). DOI: 10.3390/en13092183
- [5] G.K. Elyashevich, I.S. Kuryndin, I.Yu. Dmitriev, V.K. Lavrentyev, N.N. Saprykina, V. Bukosek, *Chin. J. Polym. Sci.*, **37** (12), 1283 (2019). DOI: 10.1007/s10118-019-2284-2
- [6] G.K. Elyashevich, D.V. Novikov, I.S. Kuryndin, A. Jelen, V. Bukosek, *Acta Chim. Slov.*, **64** (4), 980 (2017). DOI: 10.17344/acsi.2017.3696
- [7] S. Luiso, P. Fedkiw, *Current Opin. Electrochem.*, **20**, 99 (2020). DOI: 10.1016/j.coelec.2020.05.011