

原位生成二氧化钛对静电纺聚偏氟乙烯锂离子电池 隔膜力学性能及电化学性能的影响*

韩 领¹ 陆 春² 陈 平^{1**} 齐 文¹ 于 祺²

(¹大连理工大学化工学院 精细化工重点实验室 大连 116024)

(²沈阳航空航天大学材料学院 先进聚合物基复合材料制备技术辽宁省重点实验室 沈阳 110136)

摘 要 通过钛酸丁酯(TBTi)在聚偏氟乙烯(PVDF)溶液中水解原位生成二氧化钛(TiO₂),采用静电纺丝方法制备了 PVDF/TiO₂ 复合隔膜,并考察了 TiO₂ 含量对隔膜表面形貌、热学性能、力学性能及聚合物电解质电化学性能的影响.结果表明,隔膜的拉伸强度和断裂伸长率由于 TiO₂ 的加入得到显著提高,最大增幅分别达到 228.6% 和 244.8%,同时聚合物电解质的电化学性能也得到了增强,室温离子电导率从 3.9 mS/cm 增加到 5.1 mS/cm.

关键词 静电纺丝, PVDF, 隔膜, 锂离子电池, 原位二氧化钛

锂离子电池由于比能量高、开路电压大、循环次数多、自放电小等优异性能被广泛应用于手机、笔记本、数码相机以及电动/混合动力汽车领域^[1,2].隔膜作为锂离子电池的重要组成部分,主要作用是隔离正、负极使电子不能穿过,而让电解液中的锂离子能够在正负极间自由通过.已商品化的隔膜主要以 PP、PE 为原料,通过熔融拉伸法、相分离法等工艺制备,具有良好的化学稳定性和机械强度,但是仍存在孔隙率低、对电解液浸润性差、离子电导率较低等缺点,限制了锂离子电池放电容量和循环性能的进一步提高^[3,4].

静电纺丝工艺是一种新的锂离子电池隔膜制备方法,其主要原理为:高压静电场中,聚合物溶液或熔体在静电场力的驱动下克服液滴的表面张力和内部黏性阻力而形成喷射细流,射流在电场中运动、裂分、细化,并随着溶剂的挥发形成微纳米级直径的纤维,落在接受装置上得到聚合物纳米纤维薄膜.采用静电纺丝工艺,可以选择对电解液浸润性较好的极性聚合物作为隔膜基体材料,比如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)P(VDF-HFP)和聚丙烯腈(PAN)等,从而克服聚烯烃隔膜材料对电解液浸润性差、吸液率低的缺点^[5,6].电纺隔膜具有高的孔隙率及良好的微孔互穿结构,有利于锂离子迁移,可以提高隔膜的

离子电导率,降低电池内阻,进而提高电池的综合性能^[7-9].然而,纤维之间较弱的粘结强度导致静电纺隔膜的力学性能较差,限制了其作为锂离子电池隔膜的应用.

目前,提高静电纺隔膜力学性能的方法有:(1)热处理,采用烘箱或者滚筒热压对隔膜加热处理以增加纳米纤维之间的有效结点,使隔膜内部形成物理交联结构,方法简单,但是需要辅助设备,并且会增加隔膜的结晶度,不利于锂离子的迁移^[10,11];(2)聚合物共混,将 2 种聚合物混合溶解后静电纺丝,以其中一种作为基体来增加隔膜的力学强度,后处理简单,但是聚合物和溶剂的选择比较困难^[12];(3)多层复合隔膜,以力学强度较高的聚烯烃微孔隔膜为基体,与电纺隔膜叠加得到力学强度很高的多层复合隔膜,但是层与层之间的粘结性能较差,隔膜较厚^[13].此外,添加无机颗粒(如 SiO₂, Al₂O₃ 和 BaTiO₃ 等)对纺丝液进行改性是提高静电纺隔膜力学强度的有效方法,具体是指将无机颗粒填充在聚合物溶液中,分散均匀后进行静电纺丝.无机颗粒表面的极性基团之间以及与高分子链上的极性基团之间的相互吸引可以增强纤维之间的粘结,同时无机颗粒的存在可以增大聚合物的非晶区,使锂离子迁移更加容易,因此能同时提高隔膜的力学性能和离子电导

* 2012-03-05 收稿,2012-04-28 修稿;辽宁省自然科学基金(基金号 20091060)和航空基金(基金号 2010ZC54006)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: chenping_1964@126.com

率^[14-16]. 无机颗粒在纺丝液中分散均匀是提高隔膜性能的关键因素, 直接添加的无机颗粒由于比表面积大很容易发生团聚, 不利于提高甚至影响隔膜性能, 而通过溶胶凝胶法在纺丝液中原位生成的无机颗粒在普通搅拌下即可分散均匀, 有利于提高隔膜性能. 本文采用 TBTi 在 PVDF 纺丝液中水解原位生成 TiO_2 , 通过静电纺丝方法制备 PVDF/ TiO_2 纳米纤维复合隔膜, 并着重研究了 TiO_2 含量对隔膜力学性能及电化学性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

PVDF (上海东氟化工公司, $M_w = 3.77 \times 10^5$); *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc)、丙酮 (分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司); 钛酸四丁酯 (TBTi)、正丁醇 (BuOH) (化学纯, 国药集团化学试剂有限公司); 36% ~ 38% 盐酸、无水乙醇 (分析纯, 沈阳市新化试剂厂); 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (体积比 1:1) 电解液 (山东枣庄金光高科有限公司); CR2032 型纽扣电池组件 (深圳市永兴业精密机械磨具有限公司).

高压静电纺丝设备 (自组装); NDJ-79 型旋转黏度计 (上海昌吉地质仪器有限公司); FEI QUANTA 600 型扫描电镜 (荷兰 FEI 公司); Diamond DSC 差示扫描量热分析仪 (美国 PerkinElmer 公司); HG-5 型推拉力计 (温州海宝仪器有限公司); CHI 660C 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司); LAND CT2001A 型电池测试系统 (武汉金诺电子有限公司).

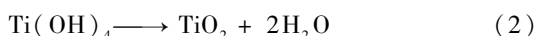
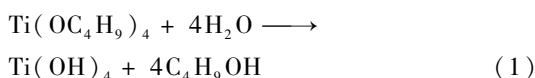
1.2 隔膜及聚合物电解质的制备

将 PVDF 和 DMAc/丙酮的混合溶剂 (体积比 3:7) 按质量比为 3:17 配成 15 wt% PVDF 纺丝液, 采用图 1 所示的高压静电纺丝设备制备 PVDF 隔膜, 纺丝工艺参数设置为静电电压 25 kV, 流量 2.76 mL/h, 收集线速度 3.05 m/s, 喷嘴与滚筒之间的距离 15 cm. 隔膜厚度控制在 40 ~ 90 μm , 纺好后在真空 60 $^\circ\text{C}$ 下热处理 12 h, 封装待用, 记为 PVDF-0.

PVDF/ TiO_2 复合隔膜的制备是在 PVDF 纺丝液中先加入适量稀盐酸 (与蒸馏水体积比为 1:3), 再逐滴加入计量好的 TBTi/无水乙醇的混合液 (质量比 1:2.7), 在 25 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 4 h 分别得到含 3 wt%、5 wt%、7 wt% TiO_2 (相对于 PVDF 的质量分数) 的混合纺丝液, 在相同的条件下进行静

电纺丝和热处理. 含 3 wt%、5 wt%、7 wt% TiO_2 的 PVDF/ TiO_2 复合隔膜分别记为 PVDF-3、PVDF-5 和 PVDF-7.

TiTB 的水解过程如下:



由于 TBTi 水解速度很快, 为了避免生成的纳米 TiO_2 团聚, 加入 HCl 作为水解抑制剂.

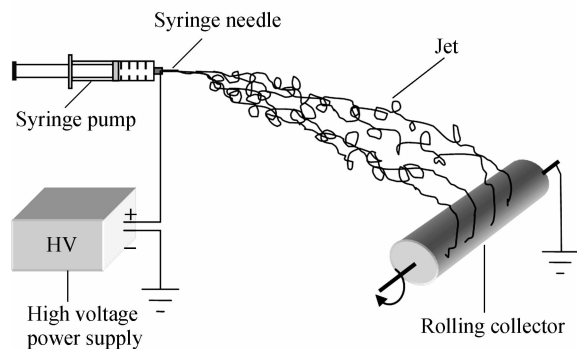


Fig. 1 Set up of electrospinning

将隔膜剪裁成直径约为 20 mm 的圆片, 在 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (体积比 1:1) 电解液中浸泡 2 h 以上得到聚合物电解质 (PEs), 不同隔膜对应的 PEs 分别记为 PEs-0、PEs-3、PEs-5 和 PEs-7.

1.3 隔膜表面形貌及孔隙率的测定

对隔膜表面进行喷金处理后, 用扫描电镜 (SEM) 表征隔膜的表面形貌, 并通过 Scnimage 软件对 SEM 图片进行分析, 计算纤维直径大小及分布.

孔隙率通过正丁醇吸收法测定, 先称取干膜质量, 再将干膜放入正丁醇中浸泡 2 h 以上, 用滤纸将样品表面擦干后称取湿膜质量, 孔隙率计算公式为^[17]:

$$P = \frac{M_{\text{BuOH}}/\rho_{\text{BuOH}}}{M_{\text{BuOH}}/\rho_{\text{BuOH}} + M_{\text{m}}/\rho_{\text{m}}} \times 100\%$$

式中 P 为孔隙率, M_{m} 和 M_{BuOH} 分别为干膜质量和隔膜吸收的正丁醇质量, ρ_{m} 和 ρ_{BuOH} 分别为聚合物密度和正丁醇密度.

1.4 吸液率测试

先将称取干膜质量, 再放入 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (体积比 1:1) 电解液中浸泡 2 h 以上, 用滤纸将样品表面擦干后称取湿膜质量. 吸液率计算公式为^[17]:

$$\varepsilon = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100\%$$

式中 ε 为吸液率; M_0 和 M 分别为干膜质量和在电解液中浸泡过的湿膜质量.

1.5 隔膜热性能测试

用差示扫描量热法(DSC)测试隔膜的热学性能,在 20 mL/min 的高纯氮气气氛下进行,固定升温速率为 10 K/min. 通过 DSC 曲线求得隔膜的熔点、熔融焓和结晶度.

1.6 隔膜力学性能测试

先将隔膜剪裁成长(滚筒旋转方向)15 mm、宽(滚筒轴向)2 mm 的样条,然后在 2 mm/min 的拉伸速率下沿样条长度方向做拉伸测试. 拉伸强度由公式 $\delta = G/S$ 计算,其中 δ 、 G 和 S 分别表示拉伸强度、样条载荷和样条横截面积.

1.7 聚合物电解质(PEs)电化学性能测试

用 CR2032 电池组件组装不锈钢/PEs/不锈钢体系,通过交流阻抗法测定 PEs 的本体电阻 R_b , 然后代入公式 $\sigma = l/(S \times R_b)$ 计算离子电导率 σ , l 和 S 分别是 PEs 对应隔膜的厚度和面积. 测试频率范围为 1 ~ 10⁵ Hz, 振幅为 5 mV.

采用 Li/PEs/不锈钢片体系组装 CR2032 半电池,通过线性扫描伏安法(LSV)在测定 PEs 的

分解电压,扫描速率为 5 mV/s,范围为 2 ~ 6 V.

以 LiCoO₂ 为正极、石墨为负极组装 CR2032 纽扣式锂离子电池,在 0.2C 倍率下测试电池放电容量和循环性能,放电电压范围为 4.2 ~ 2.8 V.

2 结果讨论

2.1 表面形貌

从图 2 给出的 PVDF 隔膜及 PVDF/TiO₂ 复合隔膜在 10000 倍放大条件下的 SEM 照片可以看出,所有隔膜均具有典型的纤维互穿微孔结构,不存在滴状物或者串珠缺陷,表明本文选择的溶液体系和工艺条件可以产生稳定的喷丝. 纺丝液和隔膜的基本物理性能如表 1 所示. PVDF-0 的平均纤维直径(AFD)是 1.51 μm ,而 PVDF-3, PVDF-5 和 PVDF-7 的 AFD 均减小至 1.1 μm 附近,说明纺丝液性质是纤维直径的主要影响因素. 室温条件下,随着 TiO₂ 用量的增加,纺丝液黏度从 PVDF-0 的 420 mPa·s 降到 PVDF-7 的 360 mPa·s,这有利于施加在喷嘴液滴表面的静电力克服黏滞阻力使射流变细,从而使纤维直径减小.

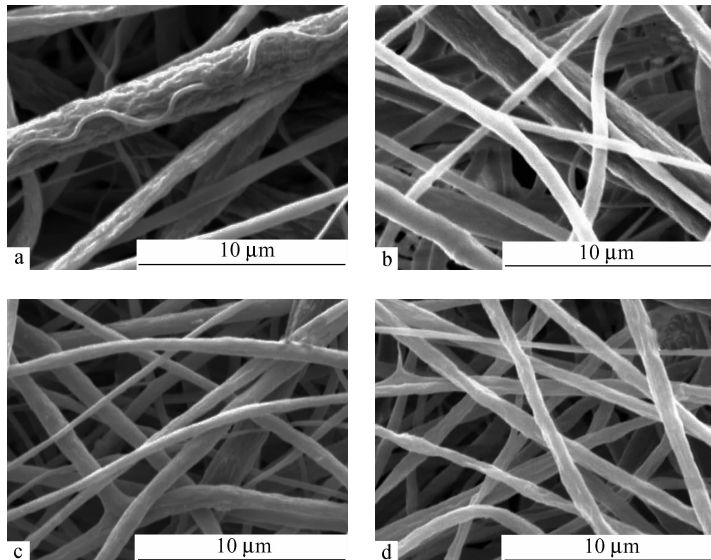


Fig. 2 SEM images of separators with different TiO₂ contents: (a) PVDF-0, (b) PVDF-3, (c) PVDF-5 and (d) PVDF-7

相对于 PVDF 隔膜, PVDF/TiO₂ 复合隔膜的纤维分布和微孔结构都更为均匀,由表 1 可知 PVDF-3, PVDF-5 和 PVDF-7 的纤维直径标准偏差分别是 0.62, 0.58 和 0.63, 均小于 PVDF-0 的 0.94, 表明原位生成的 TiO₂ 提高了纺丝液的喷丝稳定性. 均匀的纤维微孔结构有利于锂离子电池在充放电时获得均匀的电流密度,从而提高其电

化学性能.

2.2 热性能

图 3 给出了含有不同含量 TiO₂ 隔膜的 DSC 曲线,根据曲线得到的隔膜熔点、熔融焓如表 2 所示. 可以看出,隔膜熔点受 TiO₂ 影响很小(在 156 ~ 157 $^{\circ}\text{C}$ 范围内变动),而熔融焓则从 PVDF-0 的 24.52 J/g 降低到 PVDF-7 时的 13.76 J/g. 根据

Table 1 Physical properties of separators with different TiO₂ contents

Separators	Viscosity of spinning solution (mPa·s)	Average fiber diameter (μm)	Std Dev of fiber diameter	Porosity (%)	Tensile strength (MPa)
PVDF-0	420	1.51	0.94	85.69	0.7
PVDF-3	360	1.10	0.62	88.28	1.9
PVDF-5	330	1.13	0.58	89.19	2.3
PVDF-7	305	1.14	0.63	86.98	1.9

公式 $\chi_c = \Delta H_f / \Delta H_f^* \times 100\%$ 计算隔膜样品的结晶度 χ_c , 其中 ΔH_f 和 ΔH_f^* 分别是测试样品和完全结晶 PVDF 的熔融焓, 本文采用 ΔH_f^* 的值为 $104.7 \text{ J/g}^{[8]}$. 结晶度随着 TiO₂ 含量的增加有较大幅度的降低, 从 PVDF-0 的 23.4% 降到 PVDF-7 时的 13.2%, 这是由于 TiO₂ 表面极性基团与 PVDF 分子链上氟原子之间的相互吸引和 TiO₂ 的空间位阻均会抑制 PVDF 分子链在结晶过程中的重排, 形成了更多的非晶区^[14]. 聚合物中非晶区的增加将有利于锂离子的迁移及离子电导率的提高, 但是会影响隔膜的力学性能^[10].

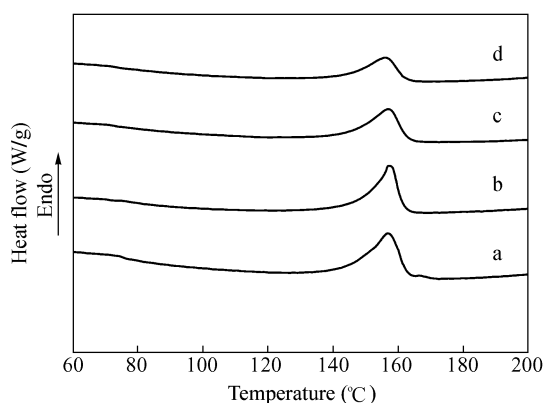


Fig. 3 DSC thermograms of separators containing different TiO₂ contents: (a) PVDF-0, (b) PVDF-3, (c) PVDF-5 and (d) PVDF-7

Table 2 Thermal properties of separators with different TiO₂ contents

Separators	Melting point (°C)	Melting enthalpy (J/g)	Crystallinity (%)
PVDF-0	156.9	24.52	23.4
PVDF-3	156.6	23.45	22.4
PVDF-5	156.4	18.86	18.0
PVDF-7	156.0	13.76	13.2

2.3 力学性能

PVDF 隔膜及 PVDF/TiO₂ 复合隔膜的应力应变曲线如图 4 所示. 隔膜的拉伸强度和断裂伸长率随着 TiO₂ 含量的增加均呈现先增大后减小的趋势: PVDF-5 和 PVDF-0 相比, 拉伸强度从 0.7 MPa 增加到 2.3 MPa, 增幅达到 228.6%, 而断裂

伸长率从 35.3% 增加到 121.7%, 增幅达到 244.8%; PVDF-7 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 1.9 MPa 和 91.8%, 比 PVDF-5 有所下降. 隔膜力学性能的提高可以归因于 2 个方面: (1) 相比不含无机颗粒的 PVDF 隔膜, PVDF/TiO₂ 复合隔膜的纤维直径较小, 比表面积较大, 纤维之间的接触面积也较大; (2) TiO₂ 表面的极性基团之间以及与 PVDF 分子链上的氟原子之间可以相互吸引, 起到物理交联的作用, 并且这种作用随着 TiO₂ 含量的增加而增强. 然而, TiO₂ 的加入抑制了纺丝过程中聚合物的结晶, 增大了非晶区, 对隔膜的力学强度会产生影响. 当 TiO₂ 含量低于 5 wt% 时, TiO₂ 表面的极性基团之间以及与 PVDF 分子链上的氟原子之间的相互吸引占主导作用, 隔膜力学性能随 TiO₂ 含量增加而提高, 但是结晶度降低对隔膜力学性能的影响则随着 TiO₂ 含量的进一步增加显现出来.

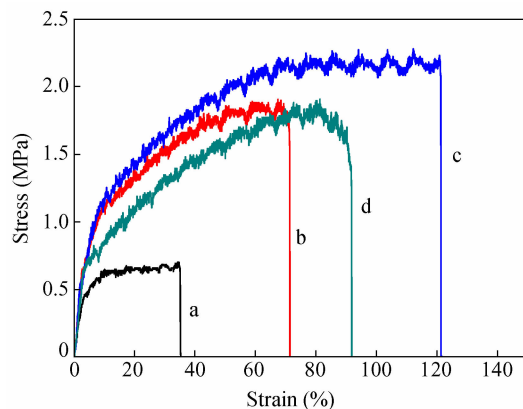


Fig. 4 Stress-strain curves of separators containing different TiO₂ contents: (a) PVDF-0, (b) PVDF-3, (c) PVDF-5 and (d) PVDF-7

2.4 电化学性能

图 5 给出了采用交流阻抗法在 25°C 下测得的聚合物电解质 (PEs) Nyquist 图. 复平面区域内所有 PEs 阻抗谱都呈斜线在高频区与实轴相交, 属于离子扩散控制的电极反应过程, 表明本体电阻 (R_b) 是 PEs 电阻的主要来源. 斜线与实轴的交

点代表 PEs 本体电阻 R_b , 由 R_b 计算得到的离子电导率结果如图 6 所示. 随着 TiO_2 的增加, 室温离子电导率从 PEs-0 的 3.9 mS/cm 增加到 PEs-5 的 5.1 mS/cm, 到 PEs-7 时略微下降, 结果类似 Raghavan 等的报道^[16]. 加入原位 TiO_2 后, PEs 离子电导率的增加可以归因于以下几个因素: (1) 隔膜的微孔结构对锂离子的迁移很重要, PVDF/ TiO_2 复合隔膜的微孔分布和孔隙率均优于 PVDF 隔膜, 更有利于锂离子的迁移; (2) 聚合物电解质的离子电导主要非晶区进行, 而加入 TiO_2 增大了 PVDF 的非晶区, 使隔膜的吸液率从 PEs-0 的 435% 增加到了 PEs-7 的 460%, 提高了聚合物电解质中的锂离子浓度; (3) TiO_2 表面的极性基团能与 PVDF 分子链的氟原子和锂盐负离子之间发生 Lewis 酸碱相互作用, 从而削弱了带负电荷基团对锂离子的吸引, 促进了锂离子的迁移^[18].

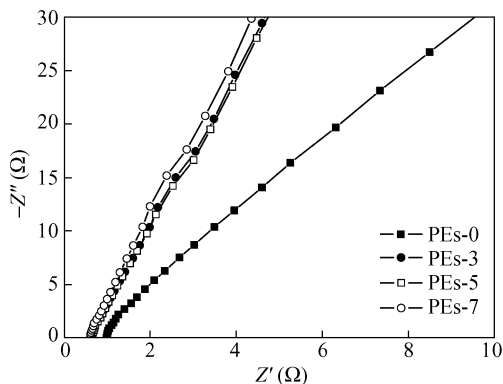


Fig. 5 Nyquist plots of polymer electrolytes (PEs) with different TiO_2 contents at 25°C

然而, TiO_2 含量增加到一定程度时则阻碍锂离子的通过, 离子电导率有所降低, 这可能是由于锂离子在迁移过程中可以在 TiO_2 中嵌入脱出, 少量的 TiO_2 对锂离子的迁移影响很小, 而当 TiO_2 增加到一定程度时则不利于锂离子的迁移^[16,19].

图 7 中给出了 PVDF-0 和 PVDF-5 隔膜在 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (体积比 1:1) 电解液中浸泡 20 h 后的 SEM 照片, 可以看出 2 种隔膜均较好地保持了纤维互穿微孔结构, 证明 PVDF 隔膜及 PVDF/ TiO_2 复合隔膜能够长时间经受电解液的浸泡, 可以作为凝胶态聚合物电解质材料使用.

采用线性扫描伏安法测得的 PEs 分解电压如图 8 所示. 分别取曲线水平部分的延长线和斜率最大部分的延长线的交点横坐标作为 PEs 的分解电压值, 求得 PEs-5 的分解电压为 5.13 V, 相对于

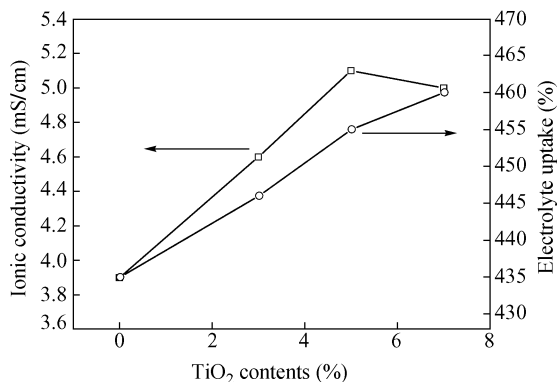


Fig. 6 Ionic conductivities of polymer electrolytes (PEs) with different TiO_2 contents at 25°C

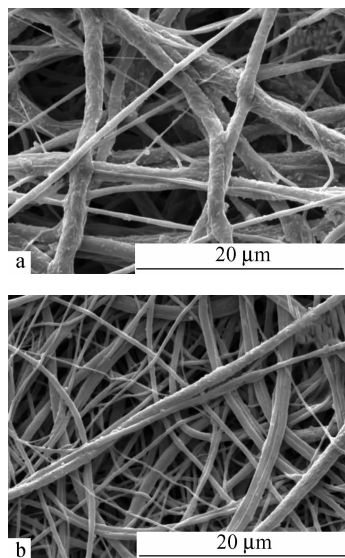


Fig. 7 SEM images of (a) PVDF-0 and (b) PVDF-5 after immersion in electrolyte for 20 h

PEs-0 的 5.02 V 有所提高. 阳极电解质分解的实质是电解液中阴离子发生了不可逆氧化反应^[20], 而 TiO_2 的极性基团可以与电解液中的 PF_6^- (Lewis 碱) 发生相互作用, 增强 PF_6^- 的稳定性, 从而提高了 PEs 的分解电压.

图 9 给出了分别使用 PEs-0 和 PEs-5 的 CR2032 型电池在 0.2C 倍率下的循环放电曲线, 电池采用 LiCoO_2 作为正极材料, 石墨作为负极材料. 使用两种聚合物电解质的电池都具有稳定的放电曲线, 经过 100 次循环后容量保持率在 94% 以上, 说明 PVDF-0 和 PVDF-5 两种隔膜均具有合适的孔径大小和均匀的孔径分布, 能使锂离子顺利通过并阻挡其他较大颗粒穿过, 避免被刺穿形成微短路. 其中, 使用 PEs-5 的电池放电容量大于使用 PEs-0 的电池, 这与隔膜的微观结构和聚合

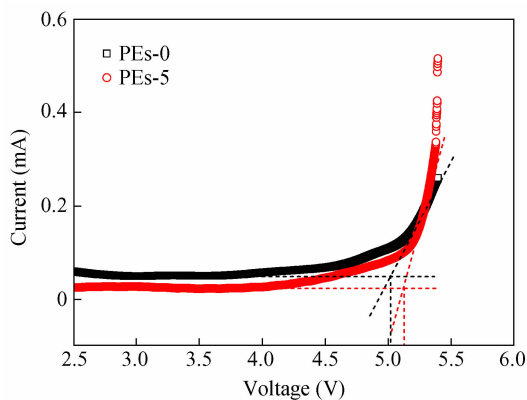


Fig. 8 Anodic stability by linear scanning voltammetry (LSV) of PEs-0 and PEs-5 at room temperature

物电解质的性能有关: PVDF-5 相对于 PVDF-0 孔隙率更高, 微孔分布更均匀, 而 PEs-5 比 PEs-0 具有更高的吸液率和离子电导率, 这些因素均有利于提高电池的放电容量。

3 结论

在 PVDF 纺丝液中添加 TBTi 水解原位生成 TiO_2 后, 静电纺隔膜的纤维直径减小、分布变窄, 微孔分布更为均匀。随着 TiO_2 含量的增加, 隔膜的力学性能以及聚合物电解质的离子电导率均呈

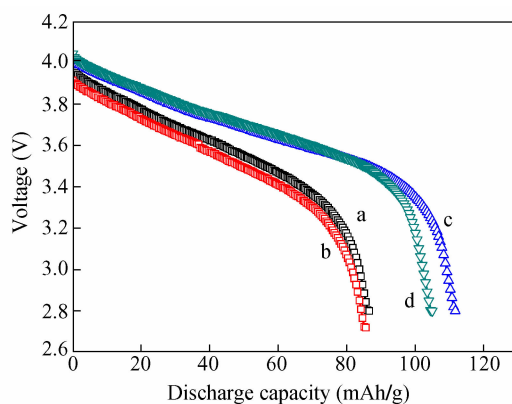


Fig. 9 Cycling discharge curves of the cells using different PEs at 0.2 C: (a) 1st cycle for PEs-0, (b) 100th cycle for PVDF fabrics, (c) 1st cycle for PEs-5 and (d) 100th cycle for PEs-5

现先升高后降低的趋势。当 TiO_2 含量为 5 wt% 时, 隔膜的综合性能最好: PVDF-5 的拉伸强度和断裂伸长率达到了最大值, 分别为 2.3 MPa 和 121.7%, 比 PVDF-0 增幅分别达到 228.6% 和 244.8%; PEs-5 的室温离子电导率达到最大值 5.1 mS/cm, 分解电压达到 5.13 V; 采用 PEs-5 组成的电池比采用 PEs-0 组成的电池具有更高的放电容量。

REFERENCES

- Arora P, Zhang Z M. Chem Rev, 2004, 104: 4419 ~ 4462
- Wu Dayong(吴大勇), Tang Daihua(唐代华). Advanced Materials Industry(先进材料工业), 2007, (8): 30 ~ 33
- Chen Wengxun(陈翁钊), Xie Dengcun(谢登存). Journal of industrial materials(工业材料杂志), 1993, (215): 99 ~ 103
- Hu Jiwen(胡继文), Xu Kai(许凯), Shen Jiarui(沈家瑞). Polymer materials science and engineering(高分子材料科学与工程), 2003, (19): 215 ~ 219
- Shi Qiao(石桥), Huang Wei(黄薇), Zhou Xiao(周啸), Yan Yushun(严玉顺), Wan Chunrong(万春荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (3): 350 ~ 354
- Pang Mingjuan(庞明娟), Tang Dingguo(唐定国), Qi Lu(其鲁), Chen Hui(晨晖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (3): 448 ~ 452
- Ding Y H, Zhang P, Long Z L, Jiang Y, Xu F, Di W. J Memb Sci, 2009, (329): 56 ~ 59
- Choi S W, Jo S M, Lee W S, Kim Y R. Adv Mater, 2003, 15: 2027 ~ 2031
- Cho T H, Sakai T, Tanase S, Kimura K, Kondo Y, Tarao T, Tanaka M. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(7): A159 ~ A162
- Gao K, Hu X G, Dai C S, Yi T F. Mater Sci Engin, 2006, B131: 100 ~ 105
- Lee S W, Choi S W, Jo S M, Chin B D, Kim D Y, Lee K Y. J Power Sources, 2006, 163: 41 ~ 46
- Bansal D, Meyer B, Salomon M. J Power Sources, 2008, 178: 848 ~ 851
- Cho T H, Tanaka M, Ohnishi H, Kondo Y, Yoshikazu M, Nakamura T, Sakai T. J Power Sources, 2010, 195: 4272 ~ 4277
- Kim Y J, Ahn C H, Lee M B, Choi M S. Mater Chem Phys, 2011, 127: 137 ~ 142
- Lee Y S, Jeong Y B, Kim D W. J Power Sources, 2010, 195: 6197 ~ 6201
- Raghavan P, Choi J W, Ahn J H, Cheruvally G, Chauhan G S, Ahn H J, Nah C. J Power Sources, 2008, 184: 437 ~ 443
- Li X, Cheruvally G, Kim J K, Choi J W, Ahn J H, Kim K W, Ahn H J. J Power Sources, 2007, 167: 491 ~ 498
- Croce F, Persi L, Scrosati B, Fiory F S, Plichta E, Hendrickson M A. Electrochim Acta, 2001, (46): 2457 ~ 2461

19 Su X, Wu Q L, Zhan X, Wu J, Wei S Y, Guo Z H. *J Mater Sci*, 2012, (47): 2519 ~ 2534

20 Deka M, Kumar A. *J Power Sources*, 2011, (196): 1358 ~ 1364

THE EFFECTS OF *in situ* GENERATED TITANIUM DIOXIDE ON THE MECHANICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROSPUN POLYVINYLIDENE FLUORIDE SEPERATOR FOR LITHIUM-ION BATTERY

Ling Han¹, Chun Lu², Ping Chen¹, Wen Qi¹, Qi Yu²

(¹*Chemical Engineering Institute, Dalian University of Technology, Dalian 116024*)

(²*School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136*)

Abstract Composite nanofiber separators of polyvinylidene fluoride (PVDF) and titanium dioxide (TiO₂) were prepared by electrospinning of PVDF solution containing *in situ* generated TiO₂. The effects of TiO₂ contents on the separators' structure and properties were investigated. The morphology of separators was characterized by scanning electron microscopy (SEM), and the fiber diameter distribution was also calculated using scimage software. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out to investigate separator's thermal properties such as melting point, melting enthalpy and crystallinity. The mechanical strength was determined by tensile tests. The ionic conductivity was determined by AC impedance method, and the decomposition potential was determined by linear sweeping voltammetry (LSV). The results indicate that the separator's tensile strength and elongation at break were improved remarkably after the addition of TiO₂, with the maximum increase rate of 228.6% and 244.8%, respectively. The presence of TiO₂ reduced the crystallinity of the separators, which is beneficial to the transfer of lithium ions. The polymer electrolytes' electrochemical performance was also enhanced, and the ionic conductivity at room temperature increased from 3.9 mS/cm to 5.1 mS/cm.

Keywords Electrospinning, PVDF, Separator, Lithium ion battery, *in situ* TiO₂