

热压改性电纺聚偏氟乙烯隔膜研究

龚 勇^{1,2} 代祖洋¹ 辜其隆¹ 李 琳¹ 程 伟¹ 胡兴慧¹ 陈 建^{1*}

(1.四川理工学院材料腐蚀与防护四川省重点实验室,自贡 643000;
2.西南科技大学极端条件物质特性联合实验室,绵阳 621010)

摘 要 采用静电纺丝方法制备聚偏氟乙烯(PVDF)锂离子电池隔膜,将其热压处理,探讨纤维直径、热压处理参数对隔膜力学性能、孔隙率和吸液率的影响。结果表明:在 145℃、0.04MPa 的条件下热压处理 2h,直径约为 800nm 的隔膜拉伸强度为 16.6MPa,孔隙率为 18.9%,吸液率为 260.7%;纤维直径在 200~800nm 的隔膜,直径越大,孔隙率越大,吸液率也越大。

关键词 热压,聚偏氟乙烯隔膜,静电纺丝,力学性能

Study on the modification of electrospun PVDF separator by hot-pressing

Gong Yong^{1,2} Dai Zuyang¹ Gu Qilong¹ Li Lin¹ Cheng Wei¹ Hu Xinghui¹ Chen Jian

(1.Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan province,Sichuan University of Science and Engineering,Zigong 643000;2.Laboratory of Extreme Conditions Matter Properties, Southwest University of Science and Technology,Mianyang 621010)

Abstract The separator of PVDF lithium ion battery was prepared by electrospinning.The membrane was hot pressed to study the effect of fiber diameter and hot press treatment parameters on the mechanical properties,porosity and liquid absorption rate of the separator.The results showed that the separator with fiber diameter of about 800 nm was hot pressed at 145℃ and 0.04MPa for 2h,which had high porosity of 18.9% and tensile strength was 16.6MPa.Fiber diameter of separator was in the 200~800nm range,the greater the diameter,the greater the porosity,the greater the rate of liquid absorption.

Key words hot pressing,PVDF separator,electrospinning,mechanical property

随着电子产品和电动汽车的普及,市场对锂电池性能提出了更高的要求^[1-2]。在锂电池的结构中,隔膜是关键组件之一。近年来手机电池故障频发,多为电池隔膜引起的短路^[3-4]。隔膜的主要作用是使电池的正、负极分开,防止两极接触而短路,并为锂离子提供通道。因此,电池隔膜既要具有高的孔隙率,保证锂离子的快速通过,也要具备热稳定性和适当的热闭孔性能^[5-6]。

静电纺丝制备的隔膜具备天然的高孔隙率、比表面积大等优点,能满足锂离子电池隔膜的要求。锂离子电池隔膜通常采用聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等材料。其中,PVDF 因具有介电常数高、热稳定性好、与电解液亲和性好等

优点,常被用于静电纺丝制备锂离子电池隔膜的研究^[7-9]。但静电纺丝制备的隔膜,其纤维丝在平面无序堆积,力学性能较差,因此提高静电纺丝纤维膜的力学性能十分必要^[10]。实验从调控纤维直径的角度出发,通过调节电纺参数,制备不同纤维直径的纤维隔膜,研究热压改性对隔膜力学性能、孔隙率和吸液率的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

聚偏氟乙烯(PVDF,HSV900),法国阿科玛公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)、正丁醇(分析纯),成都市科龙化工试剂厂。

静电纺丝机(FM-1107 型),北京富友马科技有

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(2017JY0158,2017GZ0121);材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金项目(2017CL12);四川理工学院大学生创新创业训练计划项目(CX2017004)

作者简介:龚勇(1987-),男,博士研究生,主要从事新型碳材料方面的研究。

联系人:陈建(1963-),男,教授,主要从事新型碳材料、高分子材料研究。

限责任公司;电子拉伸试验机(BLJ-B 型),济南三泉中石实验仪器有限公司;扫描电镜(SEM,VECA 3 SBU 型),捷克 TESCAN 公司;X 射线衍射仪(XRD,Bruker/D2 PHASER 型),德国布鲁克 AXE 公司。

1.2 隔膜的准备

本课题组报道了^[8]以冰乙酸为溶剂,静电纺丝制备 PVDF 隔膜。实验以 DMF 为溶剂,制备 PVDF 锂离子电池隔膜,PVDF 质量分数为 10%~12%,纺丝环境温度为 34~35℃、相对湿度(RH)为 37%~38%。通过调整纺丝液浓度和静电场强度制备出不同纤维直径的隔膜。隔膜经 145℃ 热压 2h,压力分别为 0、0.04 和 0.08MPa。

1.3 隔膜孔隙率和吸液率计算

隔膜孔隙率(P ,%)按照式(1)进行计算。

$$P = (W_1 - W_0) / (\rho \times V) \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_0 、 W_1 分别为浸泡在正丁醇中 12h 前后的质量,g; V 为隔膜的体积, cm^3 ; ρ 为正丁醇的密度= $0.805\text{g}/\text{cm}^3$ 。

隔膜吸液率(EU ,%)按照式(2)进行计算。

$$EU = (W_2 - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中, W_0 、 W_2 分别为浸泡在电解液中 12h 前后的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

通过调节纺丝液浓度和电纺参数,可制备出不同纤维直径的 PVDF 隔膜。在 0MPa、145℃ 条件下对不同直径的纤维隔膜热处理 2h,他们的 SEM 图见图 1。由图 1(a)和图 1(b)可知,部分纤维直径不

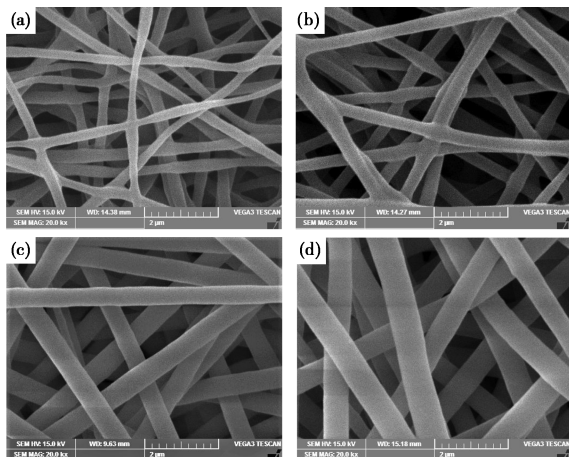


图 1 0MPa、145℃条件下 4 种直径纤维隔膜
热处理 2h 后的 SEM 图

[直径:(a)200nm;(b)400nm;(c)600nm;(d)800nm]

均匀。而图 1(c)和图 1(d)中,纤维直径则相对均匀,纤维未出现变形和融合。

图 2 为 4 种直径的纤维隔膜分别经 0.04MPa、145℃ 热处理 2h 后的 SEM 图。对比图 1 可见,纤维微观结构的变化并不明显,纤维并未出现变形和融合,仅略微被压扁,纤维之间排列紧密,说明 0.04MPa、145℃ 热处理并未使其孔隙率大幅度降低。

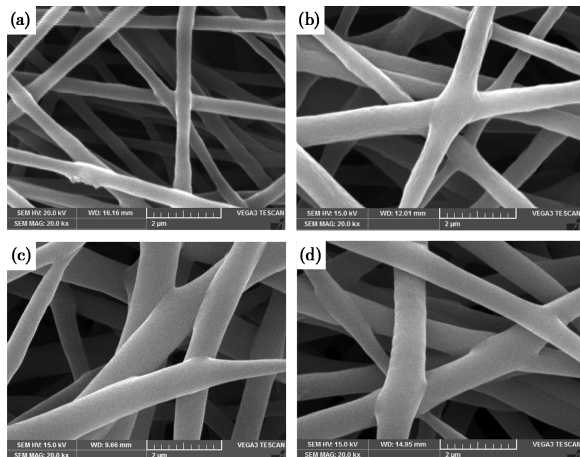


图 2 0.04MPa、145℃条件下 4 种直径纤维隔膜
热处理 2h 后的 SEM 图

[直径:(a)200nm;(b)400nm;(c)600nm;(d)800nm]

图 3 为 4 种直径的纤维隔膜分别经 0.08MPa、145℃ 热处理 2h 后的 SEM 图。由图可知,纤维形貌严重变形,大部分熔并在一起,孔隙大幅度减少。因此,0.08MPa 的压力过大,处理后的纤维膜不宜作为锂离子电池隔膜。

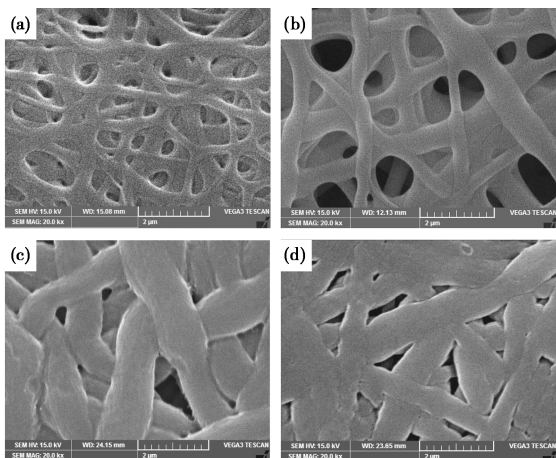


图 3 0.08MPa、145℃条件下 4 种直径纤维隔膜
热处理 2h 后的 SEM 图

[直径:(a)200nm;(b)400nm;(c)600nm;(d)800nm]

2.2 力学性能分析

不同直径纤维隔膜分别在 0MPa 和 0.04MPa

下,经 145℃ 热处理 2h 后的力学性能变化见图 4。由图可知,商用 Celgard 2400 的拉伸强度为 18.6MPa,热处理前后不同直径纤维隔膜的抗拉强度均低于 Celgard 2400。热压处理后不同直径纤维隔膜的拉伸强度都有显著提高,直径约为 800nm 的纤维丝经 0.04MPa 热处理后拉伸强度达到 16.6MPa,远远大于加压处理前的 2.1MPa,加压热处理促进了纤维的紧密排列,导致其力学性能大幅度提升。

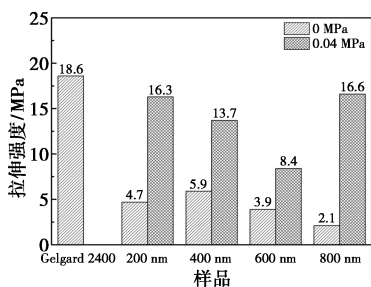


图4 不同直径纤维隔膜热压前后的拉伸强度变化图

2.3 隔膜孔隙率分析

不同直径(200、400、600 和 800nm)的纤维隔膜在热压前后的孔隙率变化见图 5。由图可知,0MPa 热处理不同直径的纤维隔膜,其孔隙率分别为 9.2%、15.9%、19.5% 和 27.8%。随着直径的增大,其孔隙率也增加。直径约为 800nm 的纤维隔膜孔隙率达到 27.8%。未加压热处理时纤维隔膜的孔隙率取决于层间孔隙和纤维直径。0.04MPa 热压处理后不同直径纤维隔膜的孔隙率分别为 8.3%、9.9%、12.8% 和 18.9%。直径约为 800nm 的纤维隔膜孔隙率较大,因其直径较粗,纤维丝叠合时缝隙就越大,且热压后层间孔隙几乎消失,孔隙率大小主要取决于纤维直径。

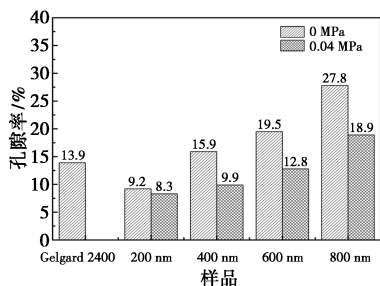


图5 不同直径纤维隔膜热压前后的孔隙率变化图

2.4 隔膜吸液率分析

不同直径(200、400、600 和 800nm)纤维隔膜热

压前后的吸液率变化见图 6。由图可知,0MPa 热处理不同直径的纤维隔膜,其吸液率分别为 297.9%、397.2%、325.0% 和 630.4%,远远高于商用 Celgard 2400 的 42.2%。根据图 5 结果可知,静电纺丝制备的不同直径的 PVDF 隔膜孔隙率越大,其吸液率越大。直径约为 800nm 的纤维隔膜的吸液率达到 630.4%,纤维丝较粗,层间孔隙和纤维本身吸附电解液的能力更好。热压条件为 0.04MPa 时,不同直径纤维隔膜的吸液率分别为 200.0%、235.9%、201.8% 和 260.7%。这是因为热压处理后,层间孔隙和纤维间的孔隙减少,吸液率减小。

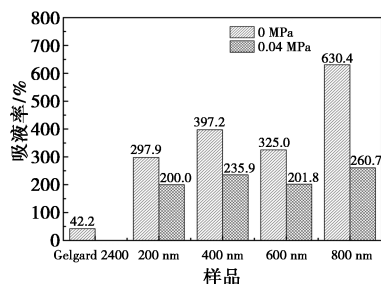


图6 不同直径纤维隔膜热压前后的吸液率变化图

3 结论

(1)热压处理能有效提高纤维膜的力学性能,但是过高的热压处理会大大减小隔膜孔隙率。0.04MPa、145℃ 热处理 2h 为较优改性参数。

(2)直径在 200~800nm 的隔膜,其直径越大,孔隙率越大,吸液率也越大。直径约为 800nm 的纤维隔膜经 145℃,0.04MPa 热压处理 2h,其抗拉强度达到 16.6MPa,孔隙率为 18.9%,吸液率为 260.7%。

参考文献

- [1] Deng D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges[J]. Energy Science & Engineering, 2015, 3(5): 385-418.
- [2] Scrosati B, Hassoun J, Sun Y K. Lithium-ion batteries, a look into the future[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3287-3295.
- [3] 陈玉红,唐致远,卢星河,等. 锂离子电池爆炸机理研究[J]. 化学进展, 2006, 18(6): 823-831.
- [4] Julien C, Mauger A, Vijn A, et al. Lithium batteries[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2016, 431-460.
- [5] Wu D, Shi C, Huang S, et al. Electrospun nanofibers for sandwiched polyimide/poly(vinylidene fluoride)/polyimide separators with the thermal shutdown function[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 727-734.