

静电纺丝法制备聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 锂离子电池隔膜及性能

高 欣 裴广玲*

(北京服装学院材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要 以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮的混合溶液为溶剂,通过静电纺丝技术制备了聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)纳米纤维膜,并对纺丝工艺及纤维膜的性能进行了详细研究。结果表明:PVDF-HFP 纤维膜的最佳纺丝工艺条件为:纺丝液浓度为 0.26g/mL、溶剂 DMF 与丙酮的体积比为 7:3、纺丝电压为 20kV、纺丝温度为 30℃。制备的 PVDF-HFP 纤维膜中纤维直径主要分布在 150~300nm,膜的熔点为 157.94℃,拉伸强度为 10.09MPa,断裂伸长率为 74.34%,孔隙率达 84%,吸液率达到 570%。

关键词 静电纺丝,聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物,锂离子电池,隔膜

Preparation and property of electrospinning PVDF-HFP using as lithium-ion battery separator

Gao Xin Pei Guangling

(College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029)

Abstract The electrospinning PVDF-HFP nano fiber membranes were prepared and the acetone and *N,N*-dimethylformamide (DMF) were chosen as mixed solvent. PVDF-HFP membrane can be used as lithium-ion battery separator. The process parameter and properties of PVDF-HFP were studied in detail. The results showed the optimum spinning condition as follow: the concentration of PVDF-HFP 0.26g/mL, the volume ratio of *N,N*-dimethylformamide (DMF) and acetone was 7:3, the electrospinning voltage was 20kV and the spinning temperature was 30℃. The diameter of PVDF-HFP nano fiber prepared under optimum spinning condition distributed over 150~300nm. The meltingpoint of PVDF-HFP was 157.94℃ which was higher than commercial lithium-ion battery separator. The tensile strength was 10.09MPa and the elongation at break was 74.34%. The porosity achieved 84% and electrolyte uptake was as high as 570%.

Key words electrospinning, PVDF-HFP, lithium-ion battery, separator

锂离子电池是 20 世纪 90 年代初发展起来的新型电源,具有工作电压高、能量密度大、循环性能好、自放电小、可快速充电、无记忆效应和环境污染小等特点^[1]。广泛应用于电子^[2]和交通工具领域^[3],在航空、航天、航海、小型医疗器械、人造卫星及军用通讯设备领域也具有很好的应用前景^[4]。锂离子电池隔膜是锂离子电池的重要组成部分,与传统商业化聚烯烃隔膜相比,静电纺丝法制备的隔膜具有以下优势:孔隙率高、比表面积大^[5-6]、厚度可控等^[7]。且隔膜的孔不是通孔,可有效避免锂枝晶。此外,容易

通过不同聚合物的混纺改善纤维膜的性能,且工艺过程相对简单。静电纺丝制备锂离子电池隔膜的发展经历了 3 个阶段:其一,纺制单一聚合物类隔膜。Croce 等^[8]通过静电纺丝制备了聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物(PVDF-CTFE)纤维膜;Wang 等^[9]通过静电纺丝制备了聚丙烯酸(PAA)纳米纤维膜并亚胺化得到聚酰亚胺(PI)纳米纤维膜。其二,纺制多种聚合物共混隔膜。Xiao 等^[10]用混溶法制备了聚间苯二甲酰间苯二胺/聚氨酯(PMIA/PU)复合隔膜;Yanilmaz 等^[11]制备了聚甲基丙烯酸甲酯/聚丙烯

基金项目:北京服装学院研究生科研创新项目(120301990122/005)

作者简介:高欣(1984-),女,硕士,主要研究方向为功能性纳米纤维材料。

联系人:裴广玲。

烯腈(PMMA/PAN)复合隔膜;Kimura 等^[12]制备了聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)/聚乙二醇/聚二甲基丙烯酸乙二醇酯(PVDF-HFP/PEG/PEGDMA)隔膜。此外,静电纺隔膜聚丙烯腈/聚丙烯酸甲酯/聚苯乙烯(PAN/PMMA/PS)^[13]、聚偏氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯/醋酸纤维素(PVDF/PMMA/CA)^[14]等多组分共混膜也可采用混溶法制备。其三,纺制有机无机复合类隔膜。Zhai 等^[15]在聚醚酰亚胺(PEI)与 PU 混合纺丝液中添加 SiO₂ 纳米颗粒制备复合膜;彭淑静等^[16]在 PVDF 溶液中加入 SiO₂ 纳米颗粒制备复合膜;Padmaraj 等^[17]在 PVDF-HFP 纺丝液中加入 MgAl₂O₄ 纳米颗粒制备复合膜;Chen 等^[18]采用交叉静电纺丝技术制备了有机/无机复合隔膜;Li 等^[19]将用聚丙烯酸锂改性后的 SiO₂ (SiO₂-PAALi) 纳米颗粒加入到 PVDF 纺丝液中制备复合隔膜。PVDF 及其共聚物具有极好的热性能和机械性能、耐腐蚀性、电解液浸润性好等特点^[20],但 PVDF 容易结晶,用 HFP 改性后不影响其柔性并降低了结晶度,PVDF-HFP 的机械性能更好,且与电极具有更好的兼容性^[21],有利于电解液的浸润和离子迁移。本研究考察了静电纺丝法制备 PVDF-HFP 纳米纤维膜的纺丝工艺及膜的性能,拟应用于锂离子电池隔膜。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚偏氟乙烯六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP),Sigma-Aldrich 公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮,均为分析纯,北京化工厂。

静电纺丝设备,实验室自制;扫描电子显微镜(SEM,JEM-7500F 型),日本 JEOL 公司;接触角测试仪(TBU 90E 型),德国 Dataphysics Instruments 公司;电子万能材料强力测试仪(5969 型),德国 INSTRON 公司;热重分析仪(TG,6300 型),日本 SII NanoTechnology 公司;差式扫描量热仪(DSC,Q2000 型),美国 TA 公司。

1.2 静电纺 PVDF-HFP 纤维膜的制备

称取一定质量 PVDF-HFP,溶于 DMF 与丙酮的混合溶液中,常温下磁力搅拌 12h,使 PVDF-HFP 完全溶解,静置 30min 脱除气泡,将纺丝液转移至 10mL 注射器中,进行静电纺丝,保持推进速度为 0.7mL/h 不变。

1.3 性能测试

纤维膜样品表面喷金后采用 SEM 观察纤维表面

形貌,电压 5kV,电流 10 μ A;采用 TG 对纤维膜样品进行测试,30~600 $^{\circ}$ C,N₂ 保护,升温速率 10 $^{\circ}$ C/min,样品质量 6~8mg;采用 DSC 对纤维膜样品进行测试,30~260 $^{\circ}$ C,N₂ 保护,升温速率 10 $^{\circ}$ C/min,样品质量 6~8mg;采用液滴角度测量法测试纤维膜的水接触角,将尺寸为 5cm $\times$ 5cm 的纤维膜置于仪器测量台上,通过 SNS 注射针滴加 1 滴体积为 5 μ L 的去离子水并拍照,进行静态水接触角测量,每个样品随机选取 3 个测量点;将纤维膜裁剪成 1cm $\times$ 8cm 的样条,固定在万能电子材料强力测试仪上,夹具间距离为 2cm,拉伸速率为 20mm/min;采用正丁醇吸收法^[22]测定纤维膜样品的孔隙率[P,% ,式(1)],将纤维膜裁剪成 3cm $\times$ 3cm 样品,称取干膜质量(W_{dry},g),之后放入正丁醇溶液(正丁醇的密度 ρ_b ,g/cm³)中浸泡 2h,用滤纸擦干膜表面后称重(W_{wet},g);将纤维膜裁剪成 3cm $\times$ 3cm 的样品,称重后(W_{dry},g),将其浸泡在 1mol/L 的 LiPF₆ 电解液中,2h 后取出,用滤纸擦干膜表面后称重(W_{wet},g),计算纤维膜的吸液率[η ,%,式(2)]。

$$P = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{\rho_b V_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

将纤维膜裁剪成 3cm $\times$ 3cm 的样品,放置在不同温度下的干燥烘箱内,以放置前后膜面积的变化来衡量其高温热尺寸稳定性。将 Celgard 2400 和 PVDF-HFP 隔膜分别放置于 110、120、130、140、150、160 和 170 $^{\circ}$ C 的真空干燥箱内,静置 40min 后测试隔膜面积的变化。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

2.1.1 纺丝液浓度对 PVDF-HFP 纤维膜形貌的影响

在 DMF/丙酮=7:3,纺丝电压 20kV,纺丝温度 30 $^{\circ}$ C 的条件下,考察 PVDF-HFP 纺丝液的浓度对所制纤维膜形貌的影响,结果见图 1。由图可知,当纺丝液浓度增大时,溶液中的 PVDF-HFP 分子链增多,因而链段缠结增加,分子运动能力减弱,自由体积减小,导致溶液黏度提高。当纺丝液浓度为 0.20g/mL 时,纺丝液黏度较低,液滴之间的粘滞力较小,纺丝射流不稳定,纺丝液来不及拉伸成纤维,在电场力作用下直接喷射到接收装置上,收集到的是些球状聚合物和少量细丝。随纺丝液浓度增大,纤维膜中串珠状结构逐渐减少,当纺丝液浓度为

0.26g/mL 时,得到的是无串珠结构的纤维膜。当浓度达到 0.28g/mL 时,纺丝液黏度过大,高分子链在静电力吸引下不能及时充分运动,且静电分布不均匀,致使射流粗细分布不均匀,纺丝阻力增大,克服纺丝液粘滞力和表面张力所需电场力变大,纺丝变得困难,形成的纤维较粗,且粗细不均。本实验纺丝液浓度为 0.26g/mL 时所制膜的纤维直径主要分布在 150~350nm 之间,分布情况较好,因此最佳纺丝浓度为 0.26g/mL。

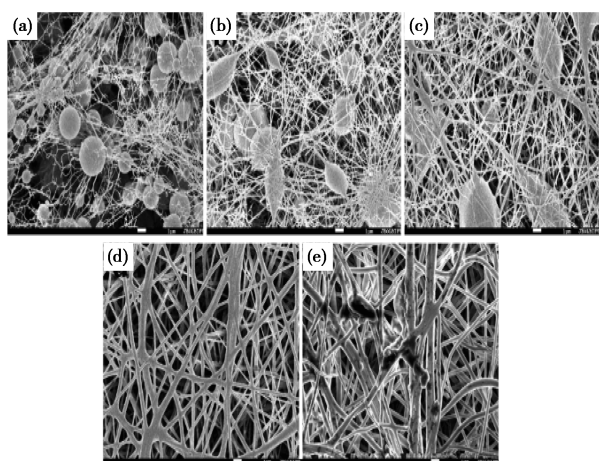


图 1 不同浓度 PVDF-HFP 所纺纤维膜的 SEM 图

[(a)0.20g/mL;(b)0.22g/mL;(c)0.24g/mL;
(d)0.26g/mL;(e)0.28g/mL]

2.1.2 DMF 和丙酮体积比对 PVDF-HFP 纤维膜形貌的影响

在纺丝液浓度为 0.26g/mL、纺丝电压为 20kV,纺丝温度为 30℃ 的条件下,考察 DMF/丙酮体积比对所制纤维膜形貌的影响,结果见图 2。

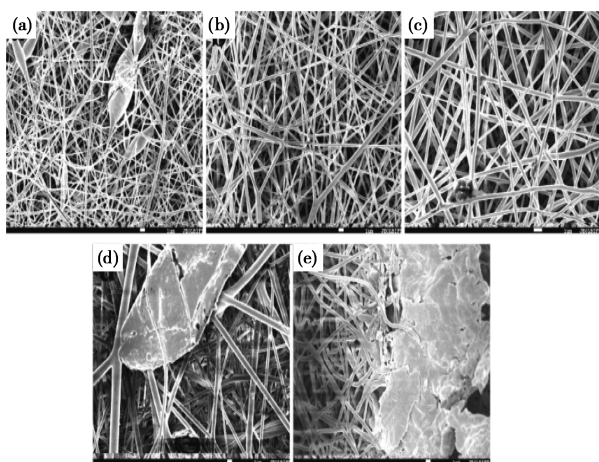


图 2 不同 DMF/丙酮体积比下 PVDF-HFP 纤维膜的 SEM 图

[(a)9:1;(b)7:3;(c)6:4;(d)5:5;(e)4:6]

DMF 沸点为 153℃,丙酮沸点为 56℃,相同条

件下丙酮的挥发速度更快。随溶剂中丙酮含量增加,喷射细流中的丙酮快速挥发,喷射细流黏度变大,表面产生一层粘稠的聚合物溶液,阻碍进一步分裂成丝,使聚合物溶液少分裂甚至不分裂就到达接收装置。从图 2(d)—图 2(e)可明显看出,纤维膜中有堆积的聚合物。DMF 含量较多时(DMF/丙酮=9:1),由于溶剂挥发性较差,大量未挥发溶剂会自发缩小表面形成球形,细流经分裂拉伸形成许多细小的串珠结构。DMF/丙酮=7:3 和 6:4 时,溶剂挥发较均衡,不会过快影响喷射细流分裂,也不会过慢产生液滴,纺丝能够顺利进行。综合考虑,选择 DMF/丙酮=7:3 进行实验。

2.1.3 纺丝电压对 PVDF-HFP 纤维形貌的影响

本实验的接收装置是不锈钢滚筒,针头和接收装置之间形成点-板式电场分布,比两个平行板电极之间的电场复杂很多。针头处电压的微小变化会对电场强度和分布产生巨大影响,而静电纺丝喷射细流在空间的运动轨迹强烈依赖于电场大小和分布。在纺丝液浓度为 0.26g/mL,DMF/丙酮=7:3,纺丝温度 30℃ 的条件下,考察纺丝电压对所制纤维膜形貌的影响,结果见图 3。

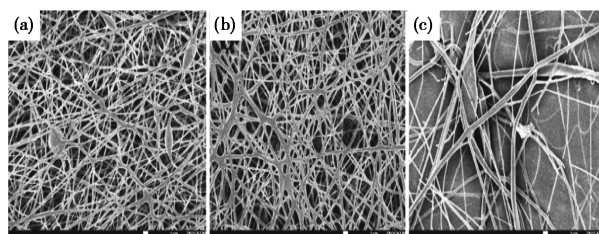


图 3 不同纺丝电压下 PVDF-HFP 纤维膜的 SEM 图

[(a)15kV;(b)20kV;(c)25kV]

纺丝电压低于 15kV 时,不能形成稳定的泰勒锥,纺丝时会出现液滴喷出或滴落的情况,纤维膜中出现少量串珠结构,纺丝难以连续进行。电压为 20kV 时纺丝稳定,纤维粗细均匀,膜中无串珠和液滴等形貌缺陷。而当电压超过 25kV 时,针头处出现吱吱声且空气湿度较大时,可能击穿空气损坏注射泵。20kV 下膜中纤维的直径主要分布在 100~300nm,形成典型的互穿网络结构。当电压增大到 25kV 时,膜中纤维粗细极不均匀。这是由于电场力较大,容易克服表面张力,产生静电喷雾现象,导致纤维粗细不均。因此选择 20kV 的纺丝电压进行实验。

2.1.4 纺丝温度对 PVDF-HFP 纤维形貌的影响

固定纺丝液浓度为 0.26g/mL,DMF/丙酮=7:3,纺丝电压为 20kV,考察纺丝温度对所制纤维膜

形貌的影响,结果见图 4。由图可见,随着纺丝温度的升高,所纺纤维的直径逐渐变粗,且不均匀度增大。纺丝温度越高,溶剂挥发越快,导致喷射出的射流黏度增大,表面张力增大,喷射细流分裂更加困难,纤维直径变粗,粗细不均匀度变大。因此 30℃ 为最佳纺丝温度。

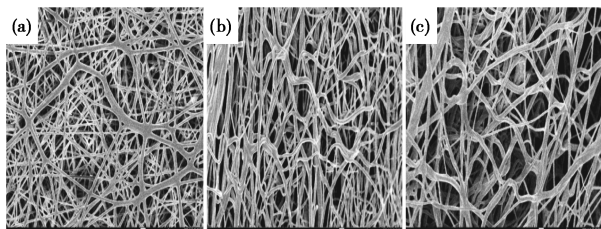


图 4 不同纺丝温度下所制纤维膜的 SEM 图
[(a)30℃;(b)40℃;(c)50℃]

综上,最佳工艺条件为:纺丝液浓度 0.26g/mL、DMF/丙酮=7:3、纺丝电压 20kV、纺丝温度 30℃,此时 PVDF-HFP 纤维膜中纤维直径主要分布在 150~300nm 之间。以下实验选择最佳工艺条件下所制纤维膜进行实验。

2.2 TG-DSC 分析

Celgard 2400、PVDF-HFP 聚合物及 PVDF-HFP 纤维膜的 TG 曲线和 DSC 曲线见图 5。

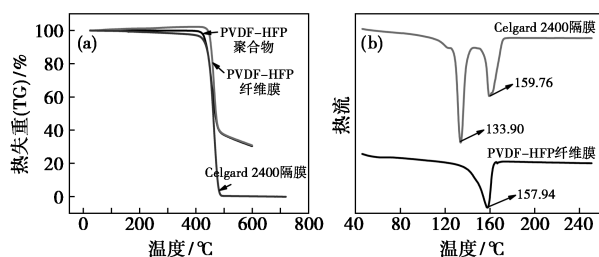


图 5 Celgard 2400 隔膜、PVDF-HFP 聚合物和纤维膜的 TG(a)曲线图和 DSC(b)曲线图

由图 5(a)可知,PVDF-HFP 纤维膜和 Celgard 2400 隔膜的分解温度基本相同,均在 420℃ 左右,PVDF-HFP 纤维膜和聚合物的热失重曲线基本重合,说明纺丝没有破坏 PVDF-HFP 的分子结构。当加热到 480℃ 时,Celgard 2400 隔膜几乎完全分解,严重影响锂离子电池的安全性。PVDF-HFP 纤维膜加热到 500℃ 时,仍有 38% 的剩余量。即使加热到 600℃ 还有 32% 的剩余量,PVDF-HFP 纤维膜具有更为优异的耐高温热稳定性。

由图 5(b)可知,Celgard 2400 隔膜在 133.90 和 159.76℃ 有明显吸收峰,是由于该膜在加工过程中经历了单向拉伸,致使高分子链段取向结晶。当隔膜受热到 133.90℃ 时,达到解取向所需热量,链段

吸收热量后收缩,结晶度降低。宏观上则显示隔膜有一定程度的热收缩,这可能导致电池内部正负极接触而发生短路。PVDF-HFP 纤维膜加热到 157.94℃ 时出现热吸收峰,其耐高温热稳定性比 Celgard 2400 隔膜要好,应用在锂离子电池中相对更安全。

2.3 水接触角分析

图 6 为 Celgard 2400 隔膜和 PVDF-HFP 纤维膜的水接触角。由图可知,Celgard 2400 隔膜的水接触角为 123.5°,PVDF-HFP 纤维膜的水接触角为 111.1°。表明 Celgard 2400 隔膜和 PVDF-HFP 纤维膜都为疏水性膜,但静电纺丝制备的 PVDF-HFP 纤维膜比 PP 隔膜的亲水性要好。

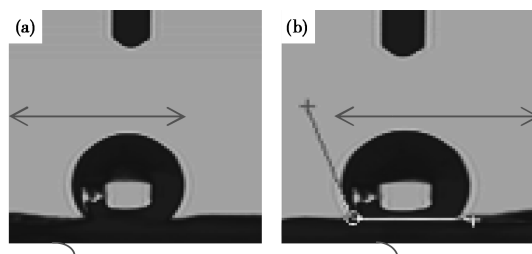


图 6 Celgard 2400(a)和 PVDF-HFP 纤维膜(b)的水接触角示意图

2.4 力学性能分析

Celgard 2400 隔膜和 PVDF-HFP 纤维膜的力学性能见表 1。由表可知,PVDF-HFP 纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率随纺丝液浓度的增大呈现出先增大后减小的趋势。0.20g/mL PVDF-HFP 与 0.26g/mL PVDF-HFP 制备的纤维膜相比,拉伸强度从 3.68MPa 增大到 10.09MPa,增幅达到 174%,而断裂伸长率从 53.71% 增大到 74.34%,增幅达到 38.41%;0.28g/mL PVDF-HFP 所制纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为 1.90MPa 和 54.83%,比 0.26g/mL PVDF-HFP 时降低很多。由图 1 可以看出,0.26g/mL PVDF-HFP 制备的纤维膜直径较小,且分布均匀,比表面积较大。纺丝液浓度太低

表 1 Celgard 2400 隔膜及不同浓度 PVDF-HFP 所制纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率

隔膜	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
Celgard 2400 隔膜	92.32	41.35
0.20g/mL PVDF-HFP	3.68	53.71
0.22g/mL PVDF-HFP	4.23	57.39
0.24g/mL PVDF-HFP	4.33	58.28
0.26g/mL PVDF-HFP	10.09	74.34
0.28g/mL PVDF-HFP	1.90	54.83

和太高时制备的纤维较粗且粗细不均,拉伸强度和断裂伸长率都有所下降。与 Celgard 2400 隔膜相比,静电纺制备的 PVDF-HFP 纤维膜拉伸强度下降很多,但也能满足组装电池的要求,且断裂伸长率有明显提高,应用在卷绕电池中更有优势。

2.5 孔隙率、吸液率分析

表 2 列出了 Celgard 2400 隔膜和 PVDF-HFP 纤维膜的孔隙率和吸液率数据。由表可知,PVDF-HFP 纤维膜具有更高的孔隙率和吸液率,其孔隙率达到 84%,为 Celgard 2400 隔膜的 2.4 倍;吸液率达到 570%,为 Celgard 2400 隔膜的 3.2 倍。高的吸液率有利于降低电池内阻,提高离子电导率。静电纺制备的纳米纤维具有三维网状结构,比表面积较大,在提高孔隙率的同时,也为容纳更多的电解液提供了空间;PVDF-HFP 为极性分子,有利于吸收极性有机电解液,电解液保持量大,意味着隔膜内有大量的锂离子,有利于提高电池的电化学性能。

表 2 Celgard 2400 隔膜和 PVDF-HFP 纤维膜的孔隙率和吸液率

膜	Celgard 2400 隔膜	PVDF-HFP 纤维膜
孔隙率/%	35	84
吸液率/%	180	570

2.6 高温热稳定性分析

高温尺寸稳定性对锂离子电池隔膜来说是一个重要的参数。Celgard 2400 隔膜和 PVDF-HFP 纤维膜的热收缩曲线见图 7。由图可知,随着放置温度的升高,Celgard 2400 隔膜和 PVDF-HFP 纤维膜的热收缩程度均增大。其中 PVDF-HFP 纤维膜在 170℃时的收缩率为 34%,Celgard 2400 隔膜的收缩率为 28%。

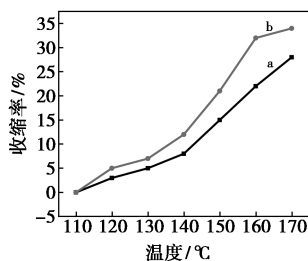


图 7 Celgard 2400 隔膜(a)和 PVDF-HFP 纤维膜(b)的热收缩曲线图

3 结论

在纺丝液浓度为 0.26g/mL、DMF 与丙酮的体积比为 7:3、纺丝电压为 20kV、纺丝温度为 30℃条件下,通过静电纺丝制备的 PVDF-HFP 纤维膜,其

熔点为 157.94℃,水接触角为 111.1°,拉伸强度为 10.09MPa,断裂伸长率为 74.34%,孔隙率达到 84%,吸液率达到 570%。与 Celgard 2400 隔膜相比,PVDF-HFP 纤维膜具有更好的亲水性、更高的孔隙率和吸液率。但 PVDF-HFP 纤维膜的热稳定性和拉伸强度低于 Celgard 2400 隔膜。尽管高温下的尺寸稳定性不如 Celgard 2400 隔膜好,但可通过在纺丝液中加入无机粉体等进行改进。因此,所制备的 PVDF-HFP 纤维膜在锂离子电池隔膜领域具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] 瞿威.静电纺丝法制备锂离子电池用 PVDF/PU 纳米纤维隔膜[D].武汉:武汉理工大学,2011.
- [2] Lee M J, Hwang J K, Kim J H, et al. Electrochemical performance of a thermally rearranged polybenzoxazolenanocomposite membrane as a separator for lithium-ion batteries at elevated temperature[J]. Journal of Power Sources, 2016, 305: 259-266.
- [3] 张占磊.电纺法制备 PVDF 及其复合纤维膜用于锂离子电池隔膜研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
- [4] 赵亮.PVDF-HFP 超细纤维膜及其以 PEGDMA 交联改性研究[D].天津:天津大学,2006.
- [5] Chen M L, Lin C C, Su H L, et al. Processing and characterization of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) nano fibrous membranes[J]. Polymer, 2008, 49(2): 546-553.
- [6] Moon J, Park J A, Lee S J, et al. Pd-doped TiO₂ nano fiber networks for gas sensor applications[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 149(1): 301-305.
- [7] 王策,卢晓峰.有机纳米功能材料:高压静电纺丝技术与纳米纤维[M].北京:科学出版社,2015,29-44.
- [8] Croce F, Focarete M L, Hassoun J, et al. A safe, high-rate and high-energy polymer lithium-ion battery based on gelled membranes prepared by electrospinning[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(3): 921-927.
- [9] Wang Q, Song W L, Wang L, et al. Electrospun polyimide-based fiber membranes as polymer electrolytes for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 132: 538-544.
- [10] Xiao K, Zhai Y, Yu J, et al. Nanonet-structured poly(m-phenyleneisophthalamide)-polyurethane membranes with enhanced thermostability and wettability for high power lithium ion batteries[J]. RSC Advances, 2015, 5(68): 55478-55485.
- [11] Yanilmaz M, Zhang X. Polymethylmethacrylate/polyacrylonitrile membranes via centrifugal spinning as separator in Li-ion batteries[J]. Polymers, 2015, 7(4): 629-643.
- [12] Kimura N, Sakumoto T, Mori Y, et al. Fabrication and characterization of reinforced electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanofiber Membranes[J]. Composites Science and Technology, 2014, 92: 120-125.

(下转第 93 页)