

新材料与新技术

聚酰亚胺电纺纤维膜的结构调控与性能研究

李彦明 晁 敏* 蒋润凯 穆志豪 周振君 颜录科

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061)

摘 要 通过静电纺丝技术制备得到了聚酰亚胺(PI)纤维膜,经过扫描电子显微镜、傅里叶红外吸收光谱和热失重测试确定静电纺丝的最优方案,即:纺丝电压为 15kV,纺丝速度为 0.6mL/h,后处理为化学亚胺化和热亚胺化各 3h。经过接触角测试表明,PI 纤维膜与电解液有很好的润湿性能,孔隙率可达 107%。一系列的测试表明,通过结构调控得到的 PI 纤维膜可以很好地替代传统的聚烯烃锂离子电池隔膜。

关键词 锂离子电池隔膜,聚酰亚胺,静电纺丝

Influence of electrospinning structure modulation on PI morphology and property

Li Yanming Chao Min Jiang Runkai Mu Zhihao Zhou Zhenjun Yan Luke

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061)

Abstract Conventional polyolefin lithium ion battery separators have serious safety hazards due to low melting point, poor thermal stability and the like. Polyimide (PI) can make up for the defects of traditional polyolefin lithium ion battery separators due to its excellent mechanical strength and thermal stability. The polyimide fiber membrane prepared by the electrospinning technology has high porosity, excellent electrolyte wettability and high thermal properties, and can be well applied in the field of lithium ion battery separators. After scanning electron microscopy, fourier infrared absorption spectroscopy and thermal weight loss test, the optimal solution for electrospinning was determined, namely: voltage was 15kV, spinning speed was 0.6mL/h, and post-treatment was chemical imidization. And thermal imidization for 3h, the contact angle test showed that the membrane and the electrolyte had good wetting properties, and the calculated porosity can reach 107%. A series of tests shown that the membrane obtained by structural regulation can be a good substitute for the traditional polyolefin lithium ion battery separators.

Key words lithium ion battery separator, polyimide, electrospinning

近几十年来,保护地球生态环境成为了人们日益关注的焦点。其中混合动力汽车和纯电动汽车因低碳、环保成为能源、环境和经济发展的必然选择^[1-4]。锂离子电池是电动汽车快速发展的前提条件,但锂离子电池由于体积大,散热性能差,存在很大的安全隐患。而广泛使用的聚烯烃电池隔膜在温度高于 90℃时会产生严重的收缩,导致电池短路,甚至引发爆炸或者火灾^[5-8]。为了弥补上述缺点,最方便的方法是在聚烯烃隔膜表面引入陶瓷纳米粒子涂层,从而提高电池隔膜的热稳定性和机械性能。但是,目前陶瓷涂层聚烯烃隔膜没有阻燃功能,热环境下火灾失控的危险仍然存在^[9-15]。因此,耐热聚

合物基材料应用于高安全性锂离子电池隔膜成为研究方向。

聚酰亚胺(PI)由于具有优异的机械强度和出色的热稳定性,成为一种优良的耐热工程聚合物,是聚烯烃基材料的理想替代材料^[16-21]。通过静电纺丝技术制备的 PI,拥有高的孔隙率、优异的电解质润湿性和高的热学性能,可以有效解决锂离子电池的安全问题^[22-26]。因此,通过结构调控,制备得到应用于锂离子电池隔膜的 PI 纤维膜具有重要的意义。

本实验的重点是研究静电纺丝过程中各个参数(纺丝电压、纺丝速度)以及成型过程(亚胺化方式、亚胺化时间)对 PI 纤维膜的影响,通过对静电纺丝

基金项目:大学生创新创业训练计划项目(201810710121)

作者简介:李彦明(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为耐高温工程塑料。

联系人:晁敏,女,副教授。

过程中的结构调控,制备 PI 纤维膜,从而选出综合性能最优的实验方案。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA),均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N'*-二甲基乙酰胺(DMAc)、三乙胺(TEA),分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

精密强力电动机械搅拌器(D2004W 型),上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;电子分析天平(FA2004 型),上海舜宇恒平科学仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG9140B 型),上海一恒科学仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6020 型),上海齐欣科学仪器有限公司;旋片式真空泵(2XZ-4 型),北京中兴伟业仪器有限公司;超声波清洗器(KH-600KDE 型),昆山禾创超声仪器有限公司;高压直流电源(DW-P503-1ACDF 型),东文高压电源(天津)股份有限公司;注射泵(LSP01-1A 型),保定兰格恒流泵有限公司;热失重分析仪(TGA, Q50 型),美国 TA 公司;扫描电子显微镜(SEM, QUANTA200 型),捷克 FEI 公司;傅里叶红外分析仪(FT-IR, WQF-310 型),北京第二光学仪器厂。

1.2 实验步骤

1.2.1 聚酰胺酸(PAA)制备

称取 1.022g(0.00510mol) ODA,放入 100mL 的三口烧瓶内,再加入 12.868mL 的 DMF,冰浴环境中通入氮气,温度控制在 0~5℃,机械搅拌 30min,将 ODA 完全溶解在溶剂中;然后称取 1.121g(0.00514mol)的 PMDA,分批缓慢加入三口烧瓶内,控制固含量为 15%(wt,质量分数,下同),冰浴下继续反应 3h,即得到浅黄色粘稠的 PAA 溶液。

1.2.2 PI 纤维制备

将上述制备得到的 PAA 溶液采用医用注射器抽取,去除注射器和平口针头中的气泡,将注射器夹装在静电纺丝仪器上,将铝箔纸包覆铜板作为接收板,调整针头与接收板之间的距离为 15cm,打开注射泵,等待针头处有稳定的纺丝液液滴出现后,外加电压,开始纺丝;设置纺丝电压分别为 15kV 和 20kV,纺丝速度分别为 0.6mL/h 和 1.0mL/h,纺丝液用量为 3mL;纺丝结束后,将喷涂好的纤维膜放入真空烘箱中,在 50℃、100℃、200℃下分别加热

1h、1h、3h,自然冷却至室温,得到热亚胺化的 PI 纤维膜。

与热亚胺化作为比较,将静电纺丝接收板上的薄膜放入足够大的烧杯中,向烧杯中加入由 4A 型分子筛处理后的三乙胺,使三乙胺液体完全覆盖薄膜,用保鲜膜将烧杯封口后,放置 1h;然后将薄膜放入 90℃电热鼓风干燥箱中烘干三乙胺,烘干时间分别为 1h、2h 和 3h,再自然冷却至室温,得到化学亚胺化的 PI 纤维膜。静电纺丝 PI 纤维膜流程图见 1。

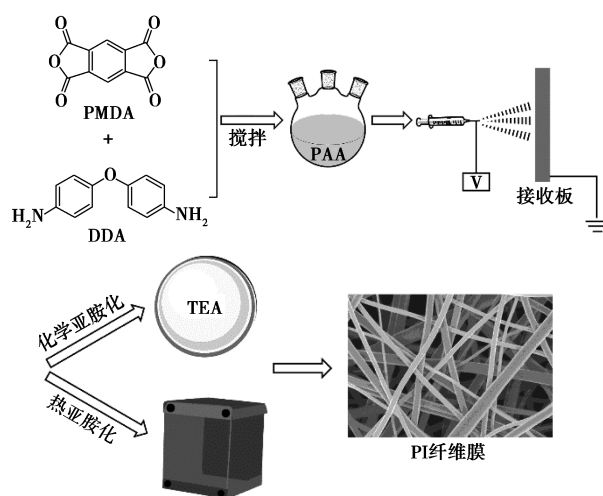


图 1 静电纺丝 PI 纤维膜实验流程图

1.3 性能表征

微观形貌表征:使用扫描电子显微镜来观察 PI 纤维膜的微观形貌,将 PI 纤维膜用导电胶粘贴在样品台上进行喷金处理,测试电压为 3kV,测试电流为 0.7μA。

红外表征:将 PI 静电纺丝膜裁剪成碎片,用傅立叶变换红外分析仪中的全反射(ATR)附件,来确定纳米纤维膜的亚胺化进程。

热学性能表征:使用热失重分析仪来测试 PI 静电纺丝纤维膜的热稳定性,取 3~5mg 的样品,剪断后放入铝坩埚中进行测试。测试氛围为氮气和空气,温度范围为室温至 800℃,升温速率为 10℃/min。

热收缩性能表征:将样品放入高温烘箱内进行热收缩性测试,即将 PI 纤维膜裁剪成 1 元硬币大小,分别在 100℃、200℃、300℃高温下各烘干 1h,然后自然冷却至室温,与 1 元硬币进行对比,来说明 PI 纤维膜的热收缩性能。

润湿性表征:将 PI 纤维膜裁剪成 20mm×8mm 的长条状,用双面胶将其固定在载玻片上并使其平展,通过微量注射器向其表面滴 1 滴电解质溶液,然后通过接触角分析仪确认其对电解质溶液的润湿性。

孔隙率计算:将PI纤维膜切成面积为 3.0cm^2 、厚度为 $80\mu\text{m}$ 的长方形。使用正丁醇作为浸泡液,测试PI纤维膜的孔隙率。孔隙率计算公式见式(1)。

$$\text{孔隙率}(\%) = \frac{W_w - W_d}{\rho_b \times V_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_d 为PI纤维膜浸泡前的质量,g; W_w 为PI纤维膜浸泡2h后的质量,g; ρ_b 为正丁醇的密度, g/cm^3 ; V_d 为PI纤维膜的体积, cm^3 。

2 结果与讨论

2.1 纺丝电压对PI纤维膜形貌的影响研究

控制其他参数不变,即纺丝速度为 $0.6\text{mL}/\text{h}$,针头与接收板距离为 15cm ,化学亚胺化3h,研究纺丝电压对静电纺丝PI纤维膜形貌的影响,结果如图2所示。由图可见,在 20kV 电压下[图2(b)]PI纤维膜的微观形貌中有大量的小球,且球的大小不均,而纤维的数量极少。当纺丝电压调整为 15kV [图2(a)]时,PI纤维膜的微观形貌中纤维数量明显增加,微球数量极少。这可能是因为高压状态下,纺丝过程中纺丝液来不及挥发就接触到了接收板,溶液在纺丝过程中受力过大,导致大量的微球出现。而在较低电压下,纺丝液在接触到接收板之前就会挥发,从而微球大量减少。因此,相对而言, 15kV 电压更适合PI的静电纺丝。

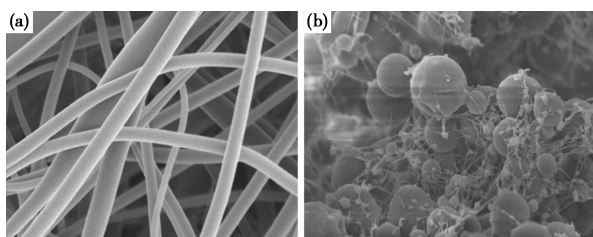


图2 纺丝电压分别为 15kV (a)和 20kV (b)PI纤维膜的SEM图

2.2 纺丝速度对PI纤维膜形貌的影响研究

控制其他参数不变,即纺丝电压为 20kV ,针头与接收板距离为 15cm ,化学亚胺化3h,研究纺丝速度对静电纺丝PI纤维膜形貌的影响。对不同纺丝速度得到的PI纤维膜微观形貌进行表征,结果如图3所示。由图可见,纺丝速度为 $1.0\text{mL}/\text{h}$ [图3(b)]时,有大量的纤维和少量的微球出现;而纺丝速度调整到 $0.6\text{mL}/\text{h}$ [图3(a)]时,有大量微球出现。这表明当纺丝电压为 20kV 时, $1.0\text{mL}/\text{h}$ 的纺丝速度可以形成大量的纤维结构,由此可以得出如下结论:在高电压下需要有相对高的纺丝速度才能

有性能良好的纤维膜形成。

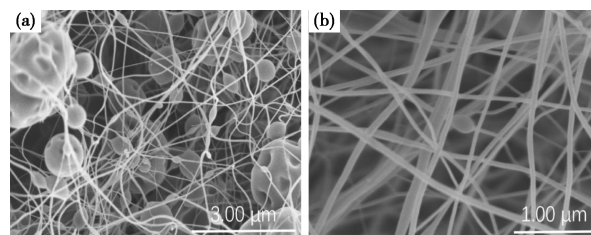


图3 纺丝速度分别为 $0.6\text{mL}/\text{h}$ (a)和 $1.0\text{mL}/\text{h}$ (b)PI纤维膜的SEM图

2.3 亚胺化方式对PI纤维膜形貌的影响研究

控制其他参数不变,即纺丝电压为 15kV ,纺丝速度为 $0.6\text{mL}/\text{h}$,针头与接收板距离为 15cm ,分别对PAA纤维膜进行热亚胺化和化学亚胺化,研究亚胺化方式对静电纺丝PI纤维膜形貌的影响。对不同亚胺化方式得到的PI纤维膜微观形貌进行表征,结果如图4所示。从图中可以发现,热亚胺化(a)和化学亚胺化(b)两种亚胺化方式得到的纤维膜均具有良好的微观形貌,纤维直径较为均匀,且没有微球出现。表明热亚胺化和化学亚胺化都能得到形貌良好的PI纤维膜。

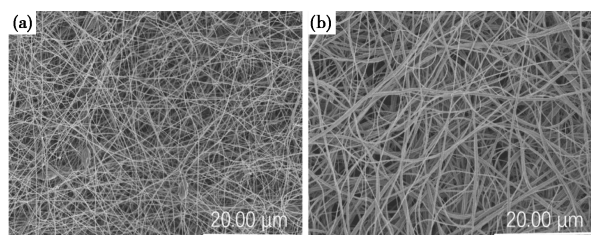


图4 热亚胺化(a)和化学亚胺化(b)PI纤维膜的SEM图

2.4 亚胺化时间对PI纤维膜形貌及性能的影响研究

控制其他参数不变,即纺丝电压为 15kV ,纺丝速度为 $0.6\text{mL}/\text{h}$,针头与接收板距离为 15cm ,分别

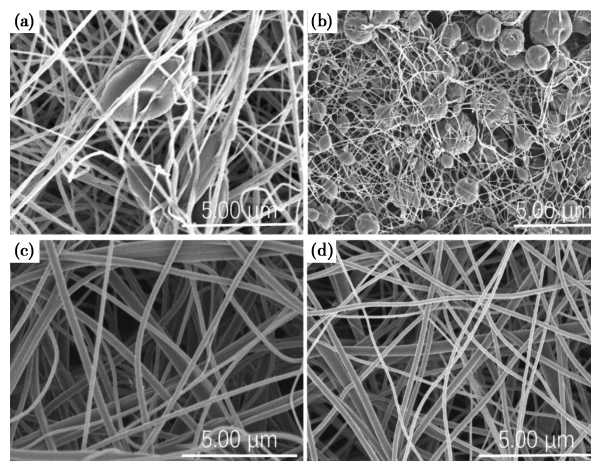


图5 化学亚胺化1h(a)、2h(b)、3h(c)和化学亚胺化3h+热亚胺化3h(d)PI纤维膜的SEM图

对其化学亚胺化 1h、2h、3h, 以及化学亚胺化 3h+热亚胺化 3h, 研究亚胺化时间对静电纺丝 PI 纤维膜形貌的影响, 结果如图 5 所示。由图可见, 4 种亚胺化处理后的 PI 纤维膜均有不同程度的纤维结构形成, 且随着化学亚胺化时间的增加, 纤维越来越均匀, 膜的韧性得到改善。从宏观来看, 化学亚胺化时间增加, 纤维膜的表面更加光滑。说明时间越长, 亚胺化的程度越完全。而当化学亚胺化 3h+热亚胺化 3h[图 5(d)]时, 纤维形貌并没有发生明显的变化。因此, 采用 PAA 化学亚胺化 3h 或化学亚胺化 3h+热亚胺化 3h 作为实验方案。

通过 FT-IR 分析 PI 纤维膜的亚胺化进程, 测试结果如图 6 所示。从图中可以看出, 各条曲线在 1770cm^{-1} 和 1720cm^{-1} 附近都出现了 PI 羰基—C=O—对称伸缩峰和不对称伸缩振动峰, 在 1380cm^{-1} 和 725cm^{-1} 附近都出现了酰亚胺基团中—C—N—键的伸缩振动峰和—C=O—键的弯曲振动峰, 在 $1130\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 处出现—C—O—键的振动峰, 这都表明了成功制备出 PI 纤维膜。对比发现, 化学亚胺化 2h 和化学亚胺化 3h 制备得到的 PI 纤维膜在 2930cm^{-1} 处存在仲酰胺基团中—NH—键的伸缩振动吸收峰, 在 1664cm^{-1} 处存在酰胺基团—CONH—键的吸收峰, 证明制备得到的 PI 纤维膜在分子结构上具有 PAA 的特征, 表明亚胺化程度并不完全。因此, 选取化学亚胺化 3h+热亚胺化 3h 作为最优实验方案。

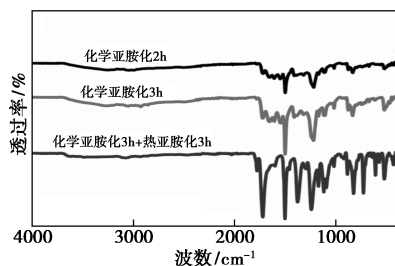


图 6 不同亚胺化时间 PI 纤维膜的 FT-IR 谱图

2.5 PI 纤维膜的热学性能研究

将 PI 纤维膜分别在氮气与空气氛围下进行热重测试, 结果如图 7 所示。由图 7(a) 可见, 在氮气氛围下, 化学亚胺化 1h 的 PI 纤维膜失重 5% 时对应温度 ($T_{5\%}$) 为 59.8°C , 失重 10% 时对应温度 ($T_{10\%}$) 为 144.0°C ; 化学亚胺化 2h 的 PI 纤维膜 $T_{5\%}$ 为 42.7°C , $T_{10\%}$ 为 97.2°C ; 化学亚胺化 3h 的 PI 纤维膜 $T_{5\%}$ 为 52.4°C , $T_{10\%}$ 为 156.3°C ; 化学亚胺化 3h+热亚胺化 3h 的 PI 纤维膜 $T_{5\%}$ 为 364.9°C , $T_{10\%}$ 为 548.1°C 。由图 7(b) 可见, 在空气氛围下,

化学亚胺化 1h 的 PI 纤维膜 $T_{5\%}$ 为 34.4°C , $T_{10\%}$ 为 132.8°C ; 化学亚胺化 2h 的聚 PI 纤维膜 $T_{5\%}$ 为 35.3°C , $T_{10\%}$ 为 137.0°C ; 化学亚胺化 3h 的 PI 纤维膜 $T_{5\%}$ 为 41.9°C , $T_{10\%}$ 为 146.9°C ; 化学亚胺化 3h+热亚胺化 3h 的 PI 纤维膜 $T_{5\%}$ 为 274.9°C , $T_{10\%}$ 为 437.4°C 。相比之下, 空气氛围中的 PI 热分解温度都略低于氮气氛围中的热分解温度, 且化学亚胺化 3h+热亚胺化 3h 后的 PI 纤维膜拥有最优的热稳定性, 再次证明化学亚胺化 3h+热亚胺化 3h 为最优实验方案。

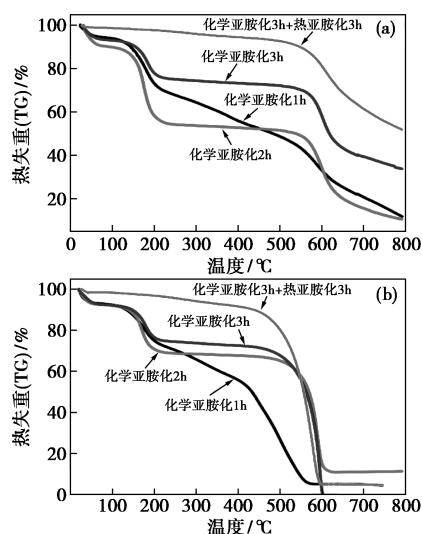


图 7 氮气(a)和空气(b)氛围中不同亚胺化时间 PI 纤维膜的 TGA 图

选用最优实验方案制备得到的 PI 纤维膜进行热收缩实验, 其测试结果如图 8 所示。由图可见, 将 PI 纤维膜分别经 100°C 、 200°C 、 300°C 热处理 1h 后, 均无明显的热收缩, 说明采用此方案制备得到的 PI 纤维膜热学性能优异。

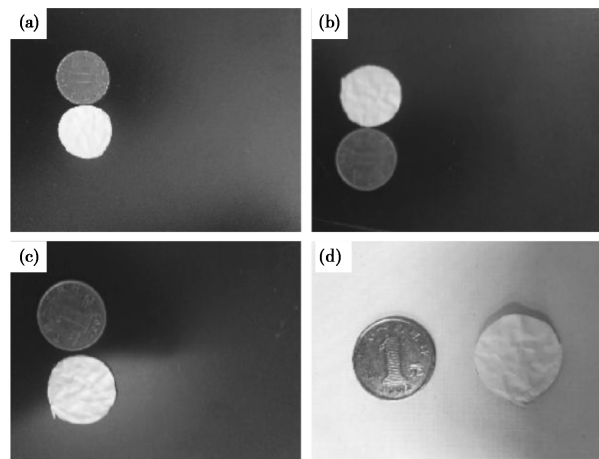


图 8 未处理(a)与 100°C (b)、 200°C (c) 和 300°C (d) 热处理的 PI 纤维膜与 1 元硬币对比图

2.6 PI 纤维膜的润湿性能

将电解液通过微量注射器滴在 PI 纤维膜上,通过高清摄像头抓拍电解液 1s 前后与纤维膜接触角的变化图,结果如图 9 所示。从图中可以看出,电解液滴在 PI 纤维膜上之后,迅速被吸收。表明 PI 纤维膜对于电解液有很好的润湿性。

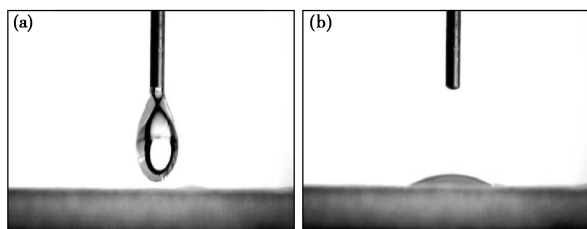


图 9 电解液在 1s 前(a)后(b)与 PI 纤维膜的接触角变化图

将 PI 纤维膜浸泡在正丁醇溶液中 2h 后,计算得到孔隙率为 107%。良好的孔隙率以及润湿性表明其适用于锂离子电池隔膜。

3 结论

采用静电纺丝技术制备 PI 纤维膜,通过调整纺丝参数和亚胺化方案,包括纺丝电压、纺丝速度、亚胺化方式和亚胺化时间,制备得到一系列 PI 纤维膜,通过扫描电子显微镜测试,得到最优的实验方案,即纺丝电压为 15kV、纺丝速度为 0.6mL/h、化学亚胺化 3h+热亚胺化 3h。采用此方案得到的 PI 纤维膜有大量的纤维结构,几乎没有微球的存在,且经 FT-IR 表征可以看出 PI 纤维膜亚胺化程度完全,经过 TGA 分析和热收缩测试发现 PI 纤维膜热稳定性良好。经接触角测试和孔隙率计算表明,此方案得到的 PI 纤维膜可以应用于锂离子电池隔膜。

参考文献

- [1] Li L, Liu P, Fu Q S, et al. Study on preparation of polyacrylonitrile/polyimide composite lithium-ion battery separator by electrospinning[J]. Journal of Materials Research, 2019, 34(4): 642-651.
- [2] Wu Z S, Ren W C, Wen L, et al. Graphene anchored with Co_3O_4 nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance[J]. ACS Nano, 2010, 4(6): 3187-3194.
- [3] Yan L K, Zhang G, Zhang L, et al. Robust construction of underwater superoleophobic CNTs/nanoparticles multifunctional hybrid membranes via interception effect for oily wastewater purification[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 569: 32-40.
- [4] 段应娇, 王倩. 非对称型超级电容器电极材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(6): 7-12.
- [5] Lin J, Xu Y L, Wang J, et al. Preinserted Li metal porous carbon nanotubes with high coulombic efficiency for lithium-ion battery anodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 78-85.
- [6] Zhou G M, Wang D W, Li F, et al. Graphene-wrapped Fe_3O_4 anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for Lithium ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(18): 5306-5313.
- [7] Wang H, Cui L F, Yang Y, et al. Mn_3O_4 -graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(40): 13978-13980.
- [8] 于洪珺, 储海蓉, 张玉环, 等. 高容量锂离子电池负极材料 ZnMn_2O_4 - Fe_2O_3 的制备[J]. 化工新型材料, 2019, 47(3): 99-103.
- [9] Zhang T W, Shen B, Yao H B, et al. Prawn shell derived chitin nanofiber membranes as advanced sustainable separators for Li/Na-Ion batteries[J]. Nano Lett, 2017, 17(8): 4894-4901.
- [10] Baginska M, Blaiszik B J, Merriman R J, et al. Autonomic shutdown of Lithium-ion batteries using thermoresponsive microspheres[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(5): 583-590.
- [11] Dong X L, Mi W L, Yu L H, et al. Zeolite coated polypropylene separators with tunable surface properties for lithium-ion batteries[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 226: 406-414.
- [12] Shi C, Dai J, Li C, et al. A modified ceramic-coating separator with high-temperature stability for lithium-ion battery[J]. Polymers (Basel), 2017, 9(5).
- [13] Shi C, Zhu J W, Shen X, et al. Flexible inorganic membranes used as a high thermal safety separator for the lithium-ion battery[J]. Rsc Advances, 2018, 8(8): 4072-4077.
- [14] Yu L H, Jin Y, Lin Y S. Ceramic coated polypropylene separators for lithium-ion batteries with improved safety: effects of high melting point organic binder[J]. Rsc Advances, 2016, 6(46): 40002-40009.
- [15] Wang Z H, Xiang H F, Wang L J, et al. A paper-supported inorganic composite separator for high-safety lithium-ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 553: 10-16.
- [16] Zhao J H, Kang T, Chu Y L, et al. A polyimide cathode with superior stability and rate capability for lithium-ion batteries[J]. Nano Research, 2019, 12(6): 1355-1360.
- [17] Zhu Y T, Hui D, Qiu Y P. Mechanical, electrical and thermal properties of aligned carbon nanotube/polyimide composites[J]. Composites Part B-Engineering, 2014, 56: 408-412.
- [18] Cai M, Zhu J W, Yang C C, et al. A parallel bicomponent TPU/PI membrane with mechanical strength enhanced isotropic interfaces used as polymer electrolyte for lithium-ion battery[J]. Polymers, 2019, 11(1).

(下转第 65 页)