

小孔径聚酰亚胺纳米纤维锂电池复合隔膜的制备及性能研究

王 芳 黄活阳* 李 衍 罗熙雯 李真真

(长沙新材料产业研究院有限公司,长沙 410205)

摘 要 以聚酰胺酸作为纺丝液,经过静电纺丝、热亚胺化和复合改性,制备出一种孔径小、孔径分布窄的聚酰亚胺纳米纤维复合隔膜。利用扫描电子显微镜、孔径分析仪分析了复合隔膜的微观形貌和孔径分布,研究了静电纺丝液浓度、膜厚度及复合改性对复合隔膜孔径分布的影响。结果表明,制备的聚酰亚胺纳米纤维复合隔膜平均孔径小于 $0.1\mu\text{m}$,用其组装的锂电池首次放电容量超过 2000mAh ,电池内阻与市售 Celgard[®] 2325 隔膜相比降低了 8.7% 。

关键词 静电纺丝,聚酰亚胺,复合隔膜,孔径

Preparation and property of small-pore PI nanofiber composite separator for lithium-ion battery

Wang Fang Huang Huoyang Li Yan Luo Xiwen Li Zhenzhen

(Changsha Advanced Material Industrial Research Institute Co.,Ltd.,Changsha 410205)

Abstract With using polyamide acid as the precursor solution, a polyimide (PI) nanofiber composite separator with small pore size and narrow pore size distribution was prepared by electrospinning, thermal imization and composite modification. The microstructure and pore size distribution of the separator were analyzed by scanning electron microscope and pore size analyzer. The effects of the concentration of electrospinning solution, the thickness of electrospun membrane and the modification of electrospun membrane on the pore size distribution of the membrane were studied. The results showed that the average pore diameter of the separator was less than $0.1\mu\text{m}$. The initial discharge capacity of the assembled lithium battery can reach more than 2000mAh , and the internal resistance of the battery was 8.7% lower than that of the commercially available separator Celgard[®] 2325.

Key words electrostatic spinning, polyimide, composite separator, pore size

隔膜是锂离子电池的关键材料之一,在电池充放电过程中发挥提供离子运输电通道的作用,其性能直接影响电池的容量、循环性能和安全性能^[1]。聚烯烃材料具有抗撕裂强度高、耐酸碱性好、原料价廉等优点,因此目前锂离子电池使用的隔膜多为聚烯烃隔膜。聚烯烃隔膜主要包括聚丙烯(PP)膜、聚乙烯(PE)膜、PP/PE 双层或 3 层复合膜等。但聚烯烃隔膜的电解液润湿性差、吸液率低、热稳定性差^[2],即使经过改性其使用温度也不超过 150°C 。

为提高锂电池隔膜性能,国内外学者进行了大

量研究,主要是通过对聚烯烃隔膜进行改性或采用其他高分子材料制备隔膜等^[3-7]方法。静电纺丝是一种简便有效的纳米纤维加工方法,可制备出纤维直径小、比表面积大的多孔纤维膜,该纤维膜具有吸液率高、孔隙率高、孔径小、纤维连续性好等优点。聚酰亚胺(PI)材料因具有热稳定性好、极性大、高强度高模量等优点,成为电池隔膜材料研究的热点^[8-10]。本研究采用高压静电纺丝工艺制备出 PI 纳米纤维膜,然后使用勃姆石陶瓷浆料和聚偏氟乙烯(PVDF)浆料对 PI 纳米纤维膜进行复合改性,制备出 PI 纳米纤维复合隔膜。

作者简介:王芳(1985-),女,硕士,工程师,研究方向为高分子功能材料制备。

联系人:黄活阳(1974-),男,博士,高级工程师,从事特种高分子材料、耐高温高分子材料研究工作。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯;均苯四甲酸酐(PMDA),分析纯;4,4'-二氨基二苯醚(ODA),分析纯;正丁醇,分析纯;勃姆石陶瓷浆料(质量分数 40%,勃姆石粒径 300~500nm),实验室自制;PVDF 浆料(质量分数 27%,微球粒径 50~200nm),实验室自制。

多功能静电纺丝设备(ET-2535D 型),北京永康乐业科技发展有限公司;高温烘箱(HOC-GMX 45B1F 型),上海恒黔电子科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM, TM-1000 型),日立高新技术公司;孔径分析仪(CFP-1100AX 型),美国多孔材料研究有限公司;透气度测试仪(4110N 型),美国格利精密仪器有限公司;电池内阻测试仪(BS-VR 型),广州擎天实业有限公司;高精度电池性能测试系统(CE-3008W-5V/3A 型),深圳市新威新能源技术有限公司。

1.2 纳米纤维复合隔膜的制备过程

1.2.1 PI 纳米纤维膜的制备

0~5℃冰水浴条件下,在装有 132.30g DMAc 的四口烧瓶中加入 20.02g ODA,待搅拌溶解后分 3 次加入总量为 24.08g 的 PMDA,反应 24h 得到黏稠的聚酰胺酸溶液。将聚酰胺酸溶液脱泡密封后置于-18℃冷冻存放,备用。

将抽取聚酰胺酸溶液的注射器(使用 20# 不锈钢针头)固定在静电纺丝机上,在纺丝电压-4~22kV,溶液推进速率 10mL/h,室温、湿度低于 50% 条件下进行纺丝,得到纳米纤维膜。纺丝结束后,将纳米纤维膜置于高温烘箱中热亚胺化,以 3.5℃/min 速率升温至 300℃保持 15min。反应结束后,停止加热,待温度降至室温后取出,得到 PI 纳米纤维膜,样品记作 PI-0。

1.2.2 改性纳米纤维复合隔膜的制备

将 PI 纳米纤维膜置于精密涂布机上,用 4μm 的微凹辊将勃姆石陶瓷浆料涂覆在纤维膜表面,于 100℃烘烤 3min。采用相同方法在纤维膜背面涂覆勃姆石陶瓷浆料,烘烤后得到陶瓷改性纳米纤维复合隔膜,样品记作 PI-T。

用 PVDF 乳液替代勃姆石陶瓷浆料对 PI 纳米纤维膜进行改性,所得纳米纤维复合隔膜样品记作 PI-P。

1.3 分析与测试

采用扫描电子显微镜观察样品的微观形貌;采用称重法测定样品的孔隙率;采用透气度测试仪测试 100mL 气体在一定压力下通过一定面积隔膜所需的时间,即透气值。

采用孔径分析仪测试样品的等效孔径,测试方法如下:裁取直径 50mm 的圆形隔膜样品,将其浸泡在有机液体中,然后将充分润湿的样品置于孔径分析仪中,测定压力与气体流动速率的关系曲线,通过公式换算得到样品的等效孔径。

采用 18650 型柱状锂电池评价隔膜的循环性能,正极为钴酸锂,负极为石墨,电解液采用六氟磷酸锂-碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸二甲酯(LiPF₆-EC/DMC/DEC)体系。采用电池内阻测试仪测量组装电池的内阻;采用高精度电池性能测试系统进行循环性能测试。

2 结果与讨论

2.1 PI 纳米纤维膜孔径分布

稀释聚酰胺酸溶液,配制质量分数分别为 10%、14%、18%、22% 的纺丝液进行静电纺丝,纺丝液含量不同条件下制备的 PI 纳米纤维膜(膜厚度控制在 10μm)孔径分布图见图 1。从图可以看出:随着纺丝液含量的增加,PI 纳米纤维膜孔径逐渐变小。当纺丝液含量为 10%(wt,质量分数,下同)时,PI 纳米纤维膜孔径的峰值为 1.1~1.2μm,孔径主要分布在 0.9~1.3μm;纺丝液含量增加到 22%时,

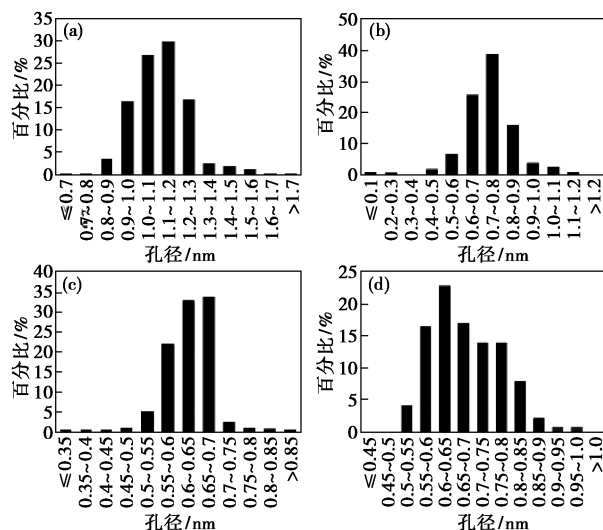


图 1 纺丝液含量不同条件下制备的 PI 纳米纤维膜孔径分布图

[(a)10%;(b)14%;(c)18%;(d)22%]

PI 纳米纤维膜孔径的峰值减小到 $0.60 \sim 0.65 \mu\text{m}$, 孔径分布减小至 $0.55 \sim 0.85 \mu\text{m}$ 。这是因为纺丝液含量增加后, 纺丝液中溶剂分子减少, 纺丝液中有更多的聚酰胺酸大分子链缠绕交联, 静电纺丝过程中溶剂更易挥发, 得到的 PI 纳米纤维膜纤维直径更大, 纤维之间的空隙变小, 从而表现出纤维膜孔径变小。

纺丝液含量为 18% 时制备的不同厚度 PI 纳米纤维膜孔径分布图见图 2。由图可以看出, 膜厚度从 $20 \mu\text{m}$ 增加 $50 \mu\text{m}$ 时, PI 纳米纤维膜孔径分布变化不大, 但孔径峰值从 $0.40 \sim 0.45 \mu\text{m}$ 减小到 $0.15 \sim 0.20 \mu\text{m}$, 呈逐步减小趋势。说明增加纤维膜厚度, 可使纤维膜孔径缩小, 但对孔径分布范围影响不大。

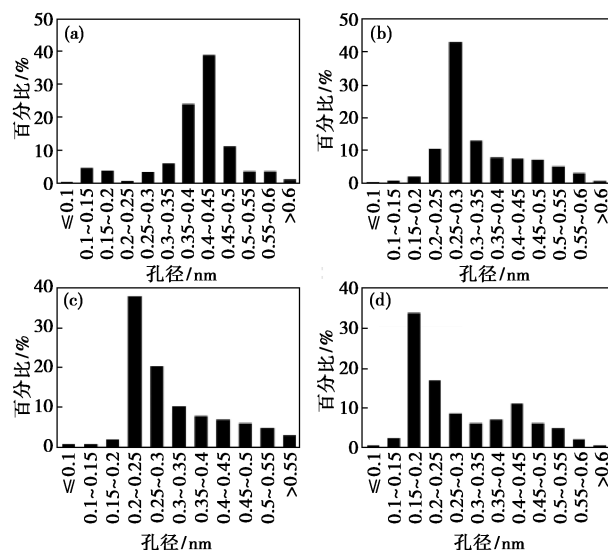


图2 纺丝液含量为 18% 时制备的不同厚度 PI 纳米纤维膜孔径分布图

[(a) $20 \mu\text{m}$; (b) $30 \mu\text{m}$; (c) $40 \mu\text{m}$; (d) $50 \mu\text{m}$]

2.2 SEM 分析

图 3 为纺丝液含量不同条件下制备的 PI 纳米纤维膜 SEM 图。由图可以看出, PI 纳米纤维膜表面纤维光滑平直、粗细均匀, 纤维直径分布均匀, 但纤维与纤维之间存在大量孔隙, 纤维膜中始终存在一定数量的大孔径。纺丝液含量从 10% 增加到 22% 时, PI 纳米纤维膜纤维直径从 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 增加到 $1.5 \sim 3.5 \mu\text{m}$, 纤维也从散乱堆积状态变为紧密堆积, 纤维膜的孔径明显减小。如果 PI 纳米纤维膜直接与锂电池正负极接触, 则正负极材料中的颗粒极有可能在挤压等作用下进入纤维膜内部, 造成微短路, 从而影响纤维膜的性能。因此,

必须对 PI 纳米纤维膜进行改性, 以缩小纤维膜孔径, 避免纤维膜中出现大孔径。

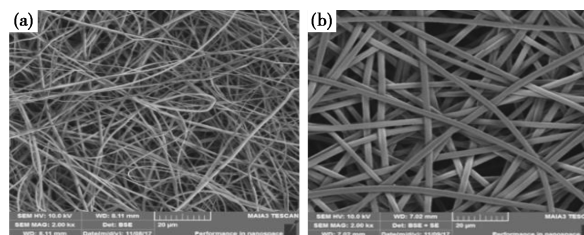


图3 纺丝液含量不同条件下制备的 PI 纳米纤维膜 SEM 图

[(a) 10%; (b) 22%]

2.3 纳米纤维复合隔膜微观形貌及孔径分布研究

图 4、图 5 分别为 PI-T 和 PI-P 纳米纤维复合隔膜的 SEM 图及孔径分布图。结合图 4、图 5 可以看出: 经过陶瓷和 PVDF 改性后, 复合隔膜表面形成了一层致密的改性层, 使复合隔膜孔径分布范围减小到 $0.2 \mu\text{m}$ 以下; PI-T 纳米纤维复合隔膜主要孔径(在单个分布区间内孔径数占比超过 10% 的孔径范围)从 $0.35 \sim 0.50 \mu\text{m}$ 减小到 $0.12 \sim 0.15 \mu\text{m}$, PI-P 纳米纤维复合隔膜主要孔径从 $0.35 \sim 0.50 \mu\text{m}$ 减小到 $0.09 \sim 0.11 \mu\text{m}$, 达到了聚烯烃隔膜的孔径范围, 因此可有效阻止正负极材料中的颗粒。

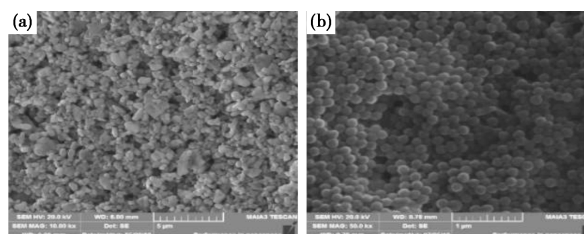


图4 PI-T(a)及 PI-P(b)纳米纤维复合隔膜的 SEM 图

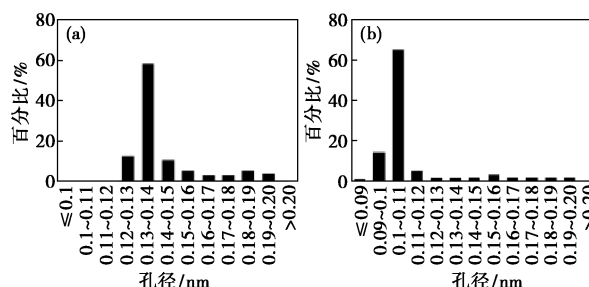


图5 PI-T(a)及 PI-P(b)纳米纤维复合隔膜孔径分布图

2.4 透气性能研究

PI 纳米纤维膜及改性纳米纤维复合隔膜的性能见表 1。由表可知, PI 纳米纤维膜经过陶瓷和 PVDF 改性后, 透气值从 3s 分别提高到 48s 和 59s。透气值增加即气体通过复合隔膜所需时间明显延

长,说明气体通过复合隔膜的阻力增大,这也从侧面反映出复合隔膜的孔径更小,该结果与孔径测试结果相符。

表 1 PI 纳米纤维膜及改性纳米纤维复合隔膜性能

样品	厚度/ μm	面密度/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$	孔隙率/ %	平均孔径/ μm	透气值/ s
PI-O	20	12	52	0.41	3
PI-T	25	27	47	0.13	48
PI-P	25	15	42	0.10	59
Celgard® 2325	25	14	39	0.03	620

2.5 电化学性能研究

使用 2 种改性纳米纤维复合隔膜组装锂电池,初始化后锂电池首次放电容量均超过 2000mAh,使用 PI 纳米纤维复合隔膜组装的锂电池首次充放电性能见表 2。由表看出:用市售锂电隔膜 Celgard® 2325 组装的锂电池,其能量密度为 185Wh/kg;用 PI-T、PI-P 纳米纤维复合隔膜组装的锂电池能量密度分别为 175Wh/kg 和 180Wh/kg,能量密度明显低于市售锂电隔膜组装的电池。这是因为 PI 纳米纤维复合隔膜的面密度较 Celgard® 2325 隔膜大,使得所组装锂电池质量偏大,因而能量密度偏低。使用 PI-T、PI-P 纳米纤维复合隔膜组装的锂电池电压分别为 4179mV、4181mV,均高于 Celgard® 2325 隔膜组装的锂电池电压(4175mV);使用 PI-T、PI-P 纳米纤维复合隔膜组装的锂电池内阻分别为 37.4mΩ、39.0mΩ,均低于 Celgard® 2325 隔膜组装的锂电池内阻(42.4mΩ)。由此可见,使用 PI 纳米纤维复合隔膜组装的锂电池其内阻更低、电压更高。这是因为 PI 纳米纤维复合隔膜的孔隙率更高,保液性和吸液率更高,有利于提高锂离子的迁移速率,进而降低了锂电池内阻。

表 2 使用 PI 纳米纤维复合隔膜组装的锂电池首次充放电性能

样品	首次放电容量/ mAh	能量密度/ $(\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1})$	电压/ mV	内阻/ mΩ
PI-T	2088	175	4179	37.4
PI-P	2100	180	4181	39.0
Celgard® 2325	2100	185	4175	42.4

3 结论

以聚酰胺酸作为纺丝液,采用高压静电纺丝工艺制备出 PI 纳米纤维膜,通过复合改性成功制备出孔径分布范围小于 0.2μm 的 PI 纳米纤维复合隔膜,其平均孔径可低至 0.1μm。使用 PI 纳米纤维复合隔膜组装的锂电池可正常充放电,首次放电容量可达 2000mAh 以上,与市售 Celgard® 2325 隔膜组装的锂电池相比,用 PI 纳米纤维复合隔膜组装的锂电池内阻更低、电压更高。

参考文献

- [1] Arora P, Zhang Z. Battery separators[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4419-4462.
- [2] Yoneda H, Nishimura Y, Doi Y, et al. Development of micro-porous PE films to improve lithium ion batteries[J]. Polym J, 2010, 42(6): 425-437.
- [3] 王畅, 吴大勇. 锂离子电池隔膜及技术进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(2): 120-128.
- [4] Ryou M H, Lee Y M, Park J K, et al. Mussel-inspired polydopamine-treated polyethylene separators for high-power Li-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2011, 23(27): 3066-3070.
- [5] 贺磊, 陈宗明, 迟婷玉, 等. 锂离子电池 PET/TENCEL 无纺布陶瓷隔膜研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(7): 45-47.
- [6] Jeong H S, Choi E S, Lee S Y. Composition ratio-dependent structural evolution of SiO₂/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-coated poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite separators for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2012, 86: 317-322.
- [7] 高晓亮, 李文秀, 刘学武. 相转化法制备聚苯醚基锂电隔膜及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(7): 114-119.
- [8] Shayapat J, Chung C K, Park J S. Electrospun polyimide-composite separator for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 170: 110-121.
- [9] 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.
- [10] Yang C, Jia Z, Guan Z, et al. Polyvinylidene fluoride membrane by novel electrospinning system for separator of Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 716-720.

收稿日期: 2018-11-24

修稿日期: 2019-12-14