

# 静电纺丝法制备 PAN/SIS 复合型锂离子电池隔膜的研究

唐成玉, 何宇, 李琳, 刘平, 陈建

(四川轻化工大学 材料科学与工程学院 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

**摘要:**采用静电纺丝法制备了聚丙烯腈(PAN)/苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)复合纤维膜,并研究了PAN、SIS比例对纤维膜的孔隙率、吸液率热稳定性、力学性能的影响。结果表明:在PAN、SIS的比例为8:2时,制备的复合膜纤维交联结构最多且大小均匀,此时力学性能最佳,拉伸强度为20.29 MPa;其孔隙率、吸液率分别达到47.8%和310.7%,离子电导率为 $2.03 \times 10^{-4}$  mS/cm;在0.2 C倍率条件下,该复合纤维薄膜组装的电池初始放电比容量为146.4 mAh/g,并且经过50次循环,放电比容量波动小,容量保持率高达98.02%,表现出良好的循环稳定性。

**关键词:**静电纺丝;锂离子电池隔膜;苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯;聚丙烯腈;复合纤维膜

中图分类号:TM215 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)02-0075-05

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.02.013

## Preparation of PAN/SIS Composite Lithium Ion Battery Membrane by Electrospinning

TANG Chengyu, HE Yu, LI Lin, LIU Ping, CHEN Jian

(Key Laboratory for Corrosion and Protection of Material, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** A polyacrylonitrile (PAN)/styrene-isoprene-styrene (SIS) composite fiber membrane was prepared by electrospinning method. The effects of different PAN/SIS ratios on its porosity, liquid absorption, thermal stability, mechanical properties were studied. The results show that when the ratio of PAN to SIS is 8:2, the SIS/PAN composite membrane fiber prepared has the most cross-linked structures, uniform size, and the best mechanical properties. The tensile strength is 20.29 MPa, the porosity and absorption rate reach 47.8% and 310.7%, respectively, and the ionic conductivity is  $2.03 \times 10^{-4}$  mS/cm. Under the condition of 0.2 C multiplier, the initial discharge specific capacity of Li-ion battery assembled by the composite fiber membrane is 146.4 mAh/g, the discharge specific capacity fluctuates little after 50 cycles, and the capacity retention rate is as high as 98.02%, showing good cycle stability.

**Key words:** electrospinning; Li-ion battery membrane; styrene isoprene styrene; polyacrylonitrile; composite fiber membrane

## 0 引言

锂离子电池自1991年商业化以来,因具有较高

的能量密度、环境友好、较长的使用寿命、良好的循环和倍率性能等优点,成为研究者们研究热点<sup>[1-3]</sup>。锂离子电池主要由正极、负极、隔膜、电解液组成,其中隔膜作为关键材料之一,主要对正、负极起隔绝的作用,以防止电池正、负极之间直接接触而发生短路,同时为锂离子在正、负极之间穿梭提供通道<sup>[4]</sup>。

静电纺丝技术主要是聚合物在高压电场力的

收稿日期:2020-05-24 修回日期:2020-08-08

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(2018FZ0071);四川省科技创新苗子工程资助项目(2019069)

作者简介:唐成玉(1994-),男(汉族),四川南充人,硕士生,主要从事高分子材料和静电纺丝方向的研究;通信作者:陈建(1963-),男(汉族),四川自贡人,教授,主要从事碳纳米材料的研究。

作用下,溶液发生喷射、拉伸成丝,经溶剂挥发,得到纤维状材料的一种方法。由静电纺丝技术制备的纤维膜,在服装、吸附、碳纤维、传感器等领域得到了广泛的应用<sup>[5-6]</sup>。并且静电纺丝技术制备的纤维膜,纤维与纤维之间能够无序搭接在一起,进而提高了隔膜的孔隙率,隔膜的孔隙越多,其亲液性也越好<sup>[7]</sup>。随着静电纺丝技术的快速发展,研究人员采用聚丙烯腈(PAN)<sup>[8]</sup>、聚偏氟乙烯(PVDF)<sup>[9]</sup>、聚酰亚胺(PI)<sup>[10]</sup>、聚芳醚酮(PPEK)<sup>[11]</sup>、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)<sup>[12]</sup>等聚合物制备纤维膜,但往往由于纤维与纤维之间搭接松散,力学性能较差。为此,研究人员采用热处理、溶剂蒸汽等制备交联型隔膜等<sup>[13]</sup>。本研究采用静电纺丝法在 PAN 中添加苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)制备交联型的纤维膜,主要探究 SIS 的添加量对电池隔膜性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

PAN,数均分子量为 20 万,上虞吴越经贸有限公司;SIS,工业级, YE-1105,湖南岳阳巴陵石化有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、四氢呋喃(THF),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;Celgard 隔膜,2400,美国 Celgard 公司。

静电纺丝机,FM-1107 型,北京富有马科技有限责任公司;注射泵控制器,TJ-3A 型,保定兰格恒流泵有限公司;真空干燥箱,DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司;扫描电镜,VECA 3 SBU 型,捷克 TES-AN 公司;拉伸力学试验机,BLJ-B 型,济南山泉中石有限公司;电池测试系统,CT2001A 型,蓝电电子股份有限公司;电化学工作站,CH1660A 型,上海辰华公司;高温特殊压合机,500KG-1 型,威迪机电科技有限公司。

### 1.2 复合型锂离子电池隔膜的制备

A 液的制备:将一定质量 PAN 溶解在 DMAc 中,配置成浓度为 13% 的 PAN 溶液,在 60℃ 的油浴锅中磁力搅拌至其完全溶解;B 液的制备:称取一定质量的 SIS,将其溶解在 THF、DMF 质量比为 2:1 的混合溶剂中,配置成浓度为 14% 的 SIS 溶液,磁力搅拌至其完全溶解;将 A、B 液按 0:10、10:0、9:1、8:2 混合并在磁力搅拌下混合均匀,静置 2 h,待溶液中的气泡完全消除,然后将其移入注射器中进行纺丝。整个纺丝的过程中,通过调节静电纺丝机控温

旋钮,将温度控制在 30~55℃,湿度为 28%~40%,采用 22G 针头,电压为 29 kV,接收距离为 18 cm,接收装置为水平圆盘,置于纺丝针头的正下方,并以 300 r/min 的速率匀速水平旋转。纺丝结束后,将制备的纤维膜放入 50℃ 的干燥箱中干燥 12 h,待溶剂完全挥发后,将纤维膜平整铺于干净整洁的模具之间,并在 80℃、8 MPa 的条件下进行热压 5 min 处理。

## 1.3 测试与表征

### 1.3.1 SEM 测试

将干燥好的纤维膜进行喷金、制样,采用扫描电镜对样品进行微观结构分析。

### 1.3.2 热稳定性测试

将纤维膜裁剪成半径为 8 cm 的待测样品,分别在 120、160、200℃ 真空干燥箱中处理 2 h,并比较热处理前后隔膜形态的变化。

### 1.3.3 孔隙率测试<sup>[14]</sup>

将热压后的纤维膜截取成大小相同的尺寸,称其质量为  $W_0$ ,然后将其放入装有正丁醇的密闭容器中浸泡 6 h,取出样品,并用滤纸将其表面残留的正丁醇擦拭干净,称其质量为  $W_1$ 。根据式(1)计算孔隙率。

$$\text{孔隙率} = \frac{(W_1 - W_0)}{V_p \times \rho_p} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $W_0$ 为浸泡前隔膜的质量(g); $W_1$ 为浸泡后隔膜的质量(g); $V_p$ 为浸泡前隔膜的体积( $\text{cm}^3$ ); $\rho_p$ 为正丁醇密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

### 1.3.4 吸液率测试<sup>[15]</sup>

截取面积相同的隔膜置于干燥箱中干燥完成后,称其质量为  $W_0$ ,然后置于装有电解液的密闭容器中浸泡 6 h,取出样品用滤纸擦干表面液体,称其质量为  $W_1$ 。根据式(2)计算吸液率。

$$\text{吸液率} = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

### 1.3.5 力学性能测试

将隔膜裁成大小相同的长方形条状,采用拉伸力学试验机对隔膜样品进行拉伸试验,每组 5 个样品,在相同的速率下测试,结果取平均值。

### 1.3.6 离子电导率测试

在充满氩气的环境下组装不锈钢片/隔膜/不锈钢片纽扣电池,并采用电化学工作站测试其交流阻抗谱,测试频率为  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz,扫描速率为 5 mV/s,所得曲线与实轴的交点即为隔膜的电阻  $R$ ,根据式(3)计算离子电导率。

$$\sigma = \frac{d}{R \times A} \quad (3)$$

式(3)中: $\sigma$ 为离子电导率(S/cm); $R$ 为隔膜的电阻( $\Omega$ ); $d$ 为隔膜的厚度( $\mu\text{m}$ ); $A$ 为隔膜的面积( $\text{cm}^2$ )。

### 1.3.7 充放电性能测试

采用电池测试系统进行循环性能测试,测试电压为2.5~4.2 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图1为复合隔膜热压处理前的SEM图。当全部用SIS纺丝液进行纺丝时,呈现的形貌如图1(a)所示,可以看出纤维丝粘溶在一起,并形成了明显的交联结构,主要原因是SIS分子量低、黏度低,与许多小分子具有良好的相容性,提高了SIS的黏附性能<sup>[5]</sup>,具有一定的回弹性。图1(b)为全部采用PAN作为溶剂所纺出的纤维丝,可以看出纯的PAN纤维丝表面光滑、完整,直径大小不均,可能是因为在纺丝的过程中,电压高,接收距离短,部分纤维丝喷射速度快而没有足够的时间进行拉伸。图1(c)、(d)是PAN、SIS比例分别为9:1、8:2时所得纤维膜的形貌

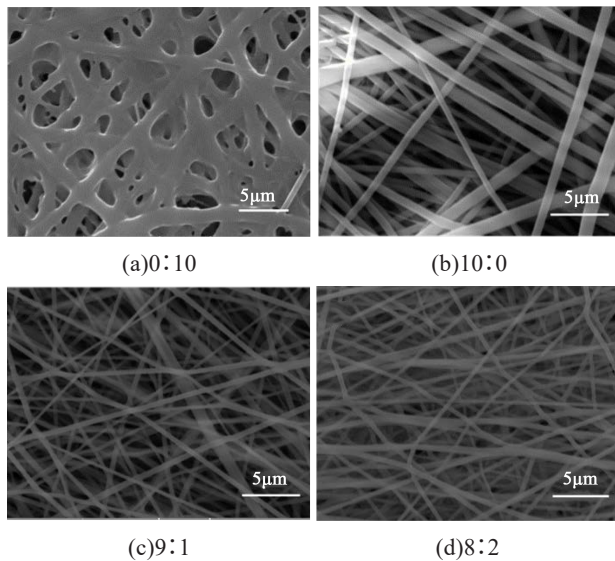


图1 不同比例的PAN、SIS所纺纤维膜的形貌图

Fig.1 Morphology of fiber films spun by PAN/SIS with different proportions

图,可以看出随着SIS的加入,纤维丝之间存在着部分搭接在一起的现象,可能是因为SIS的加入使得原本缺少作用力的纤维丝之间更好地交联在一起。随着SIS加入量的增大,纤维丝之间的交联程度进一步加大。相较于图1(c),图1(d)纤维丝明显变得

更细,确切原因有待进一步研究。

### 2.2 热稳定性分析

为保证锂离子电池在高温条件下能够正常使用。一般要求锂离子电池隔膜具有一定的热稳定性。图2为商业Celgard隔膜(商业PP隔膜)和PAN/SIS复合隔膜分别在不同温度下的热稳定性测试结果。图中从左到右依次为商业PP隔膜、PAN隔膜、PAN、SIS比例为9:1、8:2的复合隔膜。

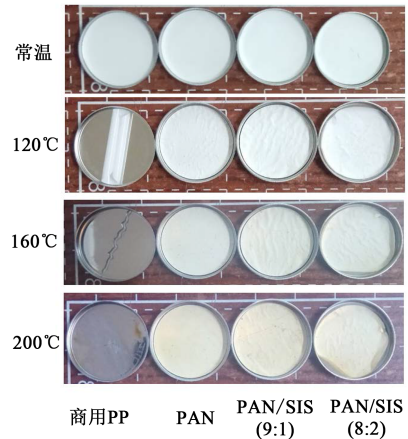


图2 商业PP膜和PAN/SIS复合隔膜在不同温度下的热稳定性测试图

Fig.2 Thermal stability test of commercial PP film and PAN/SIS composite membranes at different temperatures

从图2可以看出,在常温下几种隔膜平整、形态结构良好,隔膜边缘紧贴正极壳的边缘。当这4种隔膜同时在120°C下处理2 h后,商业PP隔膜发生明显的卷曲现象,其他隔膜的形态基本上未发生变化。出现这种现象主要源于商业PP隔膜由单向拉伸形成,其制备工艺决定其沿着拉伸的方向发生卷曲。因高分子材料在受热后,分子链段发生松弛,分子链段由伸直态逐渐过渡到卷曲态<sup>[6]</sup>。当在160°C下处理2 h时,商业PP隔膜已经发生融化,由此说明商业PP隔膜在高温条件下不能够很好地保持界面稳定性,不能将锂离子电池的正、负极完全地机械隔离。而复合隔膜除其表面颜色有些泛黄以外,界面形态依旧良好。其原因可能是采用静电纺丝技术使得这些复合隔膜中的高分子链段之间并没有像商业隔膜那样处于紧绷态。

### 2.3 孔隙率、吸液率测试分析

隔膜的孔隙率越高,越有利于隔膜保存电解液,电池的性能也越好。隔膜的孔隙率和吸液率如表1所示。从表1可以看出,商业PP隔膜的孔隙率、

吸液率较低, PAN 隔膜的孔隙率、吸液率最高。当添加 SIS 后, 经过热压后处理使得孔隙率和吸液率相较于 PAN 隔膜有所降低。PAN、SIS 比例为 8:2 时复合隔膜的孔隙率为 47.8%, 是商业 PP 隔膜的 2.23 倍; 吸液率为 310.7%, 是商业 PP 隔膜的 2.75 倍。主要是因为 SIS 属于热塑性材料, 热压处理后, SIS 中的纤维丝之间粘结, 使得纤维之间形成交联结构, 部分孔隙被堵塞, 造成孔隙率和吸液率有所下降。

表 1 复合隔膜孔隙率、吸液率  
Tab.1 Porosity and absorbency of composite membranes

样品	孔隙率/%	吸液率/%
商业 PP 隔膜	21.4	112.8
PAN 隔膜	54.8	519.3
PAN/SIS 隔膜(9:1)	51.3	357.4
PAN/SIS 隔膜(8:2)	47.8	310.7

## 2.4 力学性能分析

表 2 是商业 PP 隔膜纵向、横向的力学性能和 PAN 隔膜及其复合隔膜热处理后的力学性能测试结果。从表 2 可以看出, PAN 隔膜的拉伸强度为 16.83 MPa, 随着 SIS 的加入, 以及热压处理的进行, 使隔膜较高程度地物理交联, 隔膜的力学性能得到了一定的提升。当 PAN、SIS 的比例为 8:2 时, 力学性能最佳, 拉伸强度为 20.29 MPa, 比 PAN 隔膜的拉伸强度提高了 3.46 MPa, 比商业 PP 隔膜的横向拉伸强度提高了 1.21 MPa。

表 2 隔膜的力学性能

Tab.2 Mechanical property of membranes

样品	拉伸强度/MPa
商业 PP 隔膜(纵向)	115.79
商业 PP 隔膜(横向)	19.08
PAN 隔膜	16.83
PAN/SIS 隔膜(9:1)	19.14
PAN/SIS 隔膜(8:2)	20.29

## 2.5 离子电导率分析

锂离子电池隔膜一般要求具有绝缘性, 以避免电池的正、负极直接接触而导致电池发生短路, 并在保证绝缘性的同时要求隔膜具有一定的离子通透性, 即离子电导率。图 3 为商业 PP 隔膜、PAN 隔膜以及复合隔膜的交流阻抗谱, 图中曲线与实轴的

交点为隔膜的主体电阻。从图 3 可以看出商业 PP 隔膜的主体电阻为 7.45  $\Omega$ , PAN 的主体电阻最小为 4.62  $\Omega$ , 而 PAN、SIS 比例为 8:2 的复合隔膜主体电阻最大, 达到 8.90  $\Omega$ 。主要原因有两个方面: ①热压后的 PAN、SIS 比例为 8:2 时的复合隔膜厚度较大, 通过测试其厚度达到 34  $\mu\text{m}$ , 超过了 PAN 隔膜的 22  $\mu\text{m}$ ; ②在热压过程中, 部分纤维丝之间发生融并, 形成物理交联, 造成部分孔隙减小, 增大了主体电阻。按式(3)进行计算得到 PAN、SIS 比例为 8:2 的复合隔膜离子电导率为  $2.03 \times 10^{-4}$  mS/cm, 比商业 PP 隔膜的离子电导率 ( $1.64 \times 10^{-4}$  mS/cm) 高。主要原因为静电纺丝制备的复合隔膜具有较高的孔隙率和吸液率, 为锂离子在电池的正、负极之间来回穿梭提供了较好的通道, 而商业 PP 隔膜具有较低的孔隙率和吸液率, 造成其与电解液之间的亲和性不佳, 使得离子穿透性不佳, 故其离子电导率较低。

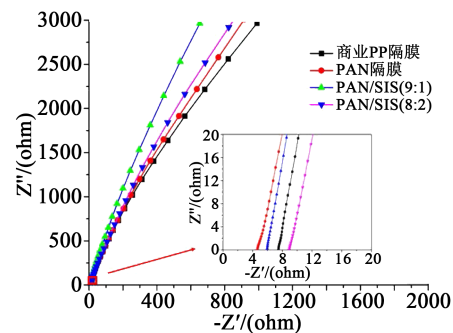


图 3 商业 PP 膜、PAN 隔膜和 PAN/SIS 复合隔膜的交流阻抗谱

Fig.3 AC impedance spectra of the commercial PP film and the PAN/SIS composite membranes

## 2.6 电化学窗口分析

按照电化学窗口测试组装的电池测试系统, 选择电化学工作站, 在 2.5~6.0 V 的电压范围内, 测量商用 PP 隔膜和复合隔膜的线性扫描伏安曲线, 结果如图 4 所示。一般情况下, 电化学稳定窗口在 4.5 V 以上, 才能保持电池在整个使用过程中的稳定性<sup>[17]</sup>。从图 4 可以看出, 商业 PP 隔膜在 4.0 V 左右就开始出现微小的上升趋势, 而 PAN 以及 PAN/SIS 复合隔膜在 5.2 V 以前都保持稳定, 电压窗口更宽, 具有更稳定的电化学性能, 均能够满足电池的使用要求。

## 2.7 电池的循环性能分析

图 5 为不同隔膜组装的电池在 0.2C 倍率下的循环性能测试结果。从图 5 可以看出, 商业 PP 隔膜, PAN 隔膜, PAN、SIS 比例分别为 9:1、8:2 的复合隔

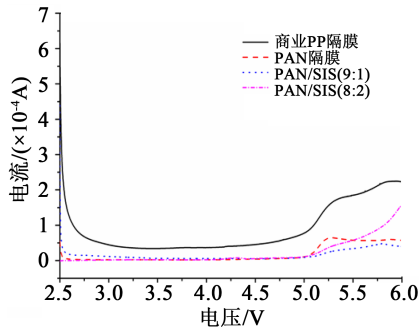


图4 商业PP膜、PAN隔膜和PAN/SIS复合隔膜的  
电化学窗口分析

Fig.4 Electrochemical window analysis of commercial PP films, PAN films and SIS/PAN composite membranes

膜的初始放电比容量分别为 122.4、130.1、139.6、146.4 mAh/g。PAN/SIS 混合后,采用静电纺丝技术制备的纤维复合隔膜组装的电池比容量基本都高于商用 PP 隔膜组装的电池。且复合隔膜组装的电池循环稳定性越好,经过 50 次循环之后,PAN、SIS 的比例为 8:2 的隔膜组装的电池,放电比容量为 143.5 mAh/g,容量保留率高达 98.02%。在最初几次的循环过程中,随着循环次数的增加,放电比容量也略有上升的趋势,随后逐渐趋于稳定,这可能是因为电池静置时间不够,隔膜与电解液浸润不够充分,随着时间的增加,电解液在隔膜之间变得更加稳定,电池的放电比容量也趋于更加稳定<sup>[11]</sup>。

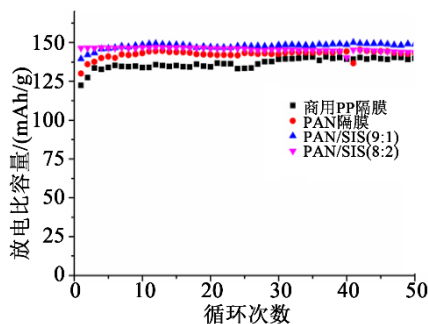


图5 商业PP膜和SIS/PAN复合隔膜放电比容量

Fig.5 Discharge specific volume of commercial PP film and PAN/SIS composite membranes

### 3 结论

(1)使用静电纺丝法成功制备了PAN/SIS复合隔膜,随着SIS的增加,纤维之间物理交联明显增加,纤维直径变得更细,形貌也更好。在PAN、SIS的比例为8:2时,复合隔膜的拉伸强度最佳为20.29 MPa,比商用PP隔膜的横向拉伸强度增加了1.21 MPa。其孔隙率、吸液率分别达到47.8%和310.7%,离子电导率为 $2.03 \times 10^{-4}$  mS/cm。

(2)通过热稳定性测试,采用静电纺丝技术制备的PAN/SIS复合隔膜在200℃以下基本能够保持良好的界面稳定性。

(3)通过电化学窗口测试,采用PAN/SIS复合隔膜组装的电池基本上都能够满足使用要求,相比商业PP隔膜具有更宽的电化学窗口,基本在5.2V以前都能够保持电压的稳定。

(4)PAN、SIS的比例为8:2的复合隔膜在0.2C倍率下进行充放电测试,初始放电比容量达到146.4 mAh/g,并且经过50次循环充放电后,容量保留率高达98.02%,表现出良好的循环稳定性。

### 参考文献:

- [1] 郑怡磊,吴于松,许远远,等. 高性能锂离子电池隔膜的研究进展[J]. 有机氟工业,2018(4):21-26,57.
- [2] 梁幸幸,杨帆,杨颖. 静电纺丝制备锂电池隔膜研究进展[J]. 绝缘材料,2018,51(11):7-13.
- [3] 何濂远,李京龙,闫鸿琛,等. 聚对苯二甲酰对苯二胺锂离子电池隔膜材料研究进展[J]. 液晶与显示,2018,33(12):973-981.
- [4] LIAO H Y, HONG H Q, ZHANG H Y, et al. Preparation of hydrophilic polyethylene/methylcellulose blend microporous membranes for separator of lithium-ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2016,498:147-157.
- [5] 罗少伶,陈建,胥会,等. 静电纺丝制备聚酰亚胺无纺布纤维膜工艺及性能研究[J]. 四川理工学院学报(自然科学版),2016,29(3):9-13.
- [6] 李琳,陈建,龚勇,等. TiO<sub>2</sub>改性PVDF锂离子电池隔膜的研究[J]. 化工新型材料,2018,46(12):133-136.
- [7] 吴大钊. PVdF-HFP基锂离子电池隔膜增强改性研究[D]. 苏州:苏州大学,2015.
- [8] 王霞. 静电纺丝制备聚丙烯腈/木质素碳纳米纤维的研究[D]. 广州:华南理工大学,2019.
- [9] 龚文正,谷俊峰,阮诗伦,等. 静电纺丝制备高强度聚偏氟乙烯锂离子电池隔膜[J]. 高分子材料科学与工程,2019,35(3):148-155.
- [10] 李学佳. 聚酰亚胺纳米纤维的功能化及性能研究[D]. 无锡:江南大学,2015.
- [11] 刘落恺,唐萍,李隆伟,等. 静电纺PPEK/SiO<sub>2</sub>锂离子电池隔膜的制备及性能[J]. 精细化工,2019,36(10):94-100.
- [12] HAO X J, WENREN H Y, WANG X L, et al. A gel polymer electrolyte based on PVDF-HFP modified double polymer matrices via ultraviolet polymerization for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2020,558:145-154.
- [13] 张岩东. SIS基静电纺丝纤维膜的制备及其应用[D]. 大连:大连理工大学,2018.
- [14] ZHANG F, MA X L, CAO C B, et al. Poly(vinylidene fluoride)/SiO<sub>2</sub> composite membranes prepared by electrospinning and their excellent properties for nonwoven separators for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources,2014,251(1):423-431.
- [15] 华丽丽. 中药经皮给药两亲性热熔压敏胶的研究[D]. 大连:大连理工大学,2011.
- [16] 华幼卿,金日光. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
- [17] 刘文婷,宁景霞,李沛赢,等. PVDF-HFP/LLTO复合锂离子电池隔膜的电化学性能研究[J]. 化工新型材料,2017,45(7):50-53.