

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.001

PVDF / 类石墨相氮化碳电纺锂电池隔膜制备及性能

丁元清¹, 贺辛亥^{1,2}, 李建伟², 王晨²

(1. 西安工程大学机电工程学院, 西安 710048; 2. 西安工程大学材料工程学院, 西安 710048)

摘要: 设计机械强度高、电化学性能好和绝缘性优良的锂电池隔膜具有重要意义。采用热缩聚法将类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)与聚偏氟乙烯(PVDF)混纺制备了PVDF/g-C₃N₄复合纤维隔膜,通过扫描电子显微镜、万能拉伸试验机、热重分析仪、电化学工作站、电池测试系统对PVDF/g-C₃N₄复合纤维隔膜的微观形貌和性能进行测试与表征。考察了g-C₃N₄纳米片添加量对复合纤维隔膜的形貌、热稳定性、力学性能以及电化学性能等的影响。研究表明,当g-C₃N₄纳米片添加量为PVDF质量的5%时,纤维直径最小,力学性能最好且孔隙率最大为74.08%;提高其含量至15%时,吸液率达到最大为443.48%;当g-C₃N₄纳米片添加量为PVDF质量的10%时,复合纤维隔膜的离子电导率及电化学稳定窗口分别达到了 1.15×10^{-3} S/cm和5.1 V。与商用隔膜相比,PVDF/g-C₃N₄复合纤维隔膜表现出良好的电化学性能。

关键词: 聚偏氟乙烯;类石墨相氮化碳;静电纺丝;锂离子电池;隔膜

中图分类号: TQ340.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0001-09

Preparation and Properties of PVDF / g-C₃N₄ Electrospun Lithium Ion-Battery Separator

Ding Yuanqing¹, He Xinhai^{1,2}, Li Jianwei², Wang Chen²

(1. School of Mechanical & Electrical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. School of Materials Science & Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract : It is of great significance to develop lithium ion-battery separator with high mechanical strength, great electrochemical performance and excellent insulation. Herein, the composite fiber membrane separator was prepared by electrospinning of graphite-like phase carbon nitride (g-C₃N₄) blending polyvinylidene fluoride (PVDF). The micro-morphology and performance of PVDF / g-C₃N₄ composite fiber membrane separators were investigated and characterized by scanning electron microscope, universal tensile tester, thermal gravimetric analyzer, electrochemical workstation and battery test system. The effects of different g-C₃N₄ addition on the morphology, thermal stability, mechanical properties and electrochemical properties of the composite fiber membrane separators were investigated. The results show that when the adding amount of g-C₃N₄ is 5%, the composite fiber membrane separators exhibit excellent mechanical properties with the smallest diameter distribution and the porosity is 74.08%. Moreover, when the content increase to 15%, the liquid absorption rate reaches a maximum of 443.48%. When the adding amount of g-C₃N₄ particles is 10%, the electrochemical stabilization window is up to 5.1 V and ion conductivity reached 1.15×10^{-3} S / cm, respectively. In comparison with the commercial membrane, PVDF / g-C₃N₄ composite fiber membrane separators exhibit excellent electrochemical performance.

Keywords : polyvinylidene fluoride ; graphite-like phase carbon nitride ; electrospinning ; lithium-ion battery ; separator

近年来,随着便携式电子设备、机器人和新能源汽车等新兴产业的快速发展^[1-3],电力生产从传统能源向绿色可持续能源的转变变得尤其重要,而具

有高能储存的锂离子电池越来越受到重视。锂离子电池是一种具有高密度、无记忆效应、循环寿命长、自放电率低的化学储能元件^[4-5]。其主要

基金项目: 中国纺织工业联合会科技指导项目(2018014),盛虹·应急保障与公共安全用纤维材料及其制品科研攻关项目(2020-fx02 0004),西安工程大学2020年度研究生创新基金项目(chx2020037)

通讯作者: 贺辛亥,教授,主要研究方向为功能纤维及纺织复合材料 E-mail: hexinhai@xpu.edu.cn

收稿日期: 2020-06-05

引用格式: 丁元清,贺辛亥,李建伟,等. PVDF / 类石墨相氮化碳电纺锂电池隔膜制备及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(8):1-9.

Ding Yuanqing, He Xinhai, Li Jianwei, et al. Preparation and properties of PVDF / g-C₃N₄ electrospun lithium ion-battery separator[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):1-9.

组成部分由负极、正极、电解质和隔膜构成^[6-7]。而置于正极和负极之间的隔膜是锂离子电池中的重要部件,其主要作用是防止正负电极之间产生物理接触发生短路,同时保证电解液中锂离子自由流动,对电池稳定运行起到了重要作用。此外,电池性能是否优异在很大程度上取决于隔膜的性能。因此,研制化学稳定性好、浸润性优良、孔隙率高和力学强度高的隔膜材料,对于电池性能的提高具有重要意义^[8-10]。

锂离子电池隔膜主要由聚合物膜或无纺布柔性微孔层构成。商用锂电池隔膜以聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等聚合物为主。这类隔膜具有力学强度高、成本低、电化学稳定性良好等优势而被广泛应用^[11-12]。然而,热收缩性差、离子电导率低和电解质润湿性差等问题限制了锂电池的高效使用。目前,研究人员利用静电纺丝技术来提高锂离子电池隔膜的电化学性能,电纺制备的纳米纤维隔膜具有比表面积大、孔隙率高、离子电导率高和相互连接的多孔结构等特点。因此,制备出的纤维隔膜能改善电池电解液的吸收,提高纺膜中纤维的直径从而达到优异的电化学性能^[13-16]。

现采用静电纺丝技术制备的锂离子电池隔膜的主要聚合物基体有聚丙烯腈^[17]、聚偏氟乙烯(PVDF)^[18]、聚甲基丙烯酸甲酯^[19]、聚酰亚胺^[20]等。但静电纺纤维膜力学性能较低,影响电池的安全性。为解决这一问题,国内外的研究主要围绕隔膜的改性处理展开,如多层复合薄膜改性、共混改性、涂覆改性、热处理改性等方法,通过一种或多种改性方法在提高纤维膜力学性能的同时,也使纤维膜的电解质吸收率、热稳定性等得到改善^[20-24]。Lin Y等^[25]通过静电纺丝法制备了PVDF/聚(4-苯乙烯磺酸)锂盐复合隔膜,并通过加热加压的方式使隔膜具有优异放电容量和热尺寸稳定性。李琳等^[26]通过混纺制备TiO₂/PVDF锂离子电池隔膜,结合了电化学性能优异的PVDF和提高稳定性的TiO₂制成的复合隔膜具有高的吸液率(403.70%)和优异的离子电导率(4.2×10^{-4} S/cm),且循环稳定性好。宁景霞等^[27]采用熔融静电纺丝工艺成功制备了PVDF纤维隔膜,制成的纤维隔膜孔隙率和吸液率分别达到了83.99%和342.52%。初始放电比容量可达157.69 mA·h/g,表现出更大的孔隙率,更高的电解液润湿性和离子导电性。

类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种类石墨层状功

能材料,主要由氮元素和碳元素组成,在电池设计中氮掺杂碳材料的氮含量及氮型决定着电极材料的储锂性能,氮化碳凭借其优异富氮性和易于合成的特点在锂电池领域得到了广泛应用^[28-30]。笔者以三聚氰胺为前驱体,采用热缩聚法制备了g-C₃N₄纳米片,并通过和PVDF混纺的形式制备出了PVDF/g-C₃N₄复合纤维隔膜,并与商业隔膜进行对比。结果表明,所制备的复合纤维隔膜与锂离子电池电解液具有较好的亲和性,且体现出稳定的电化学特性,同时力学强度高,具备良好的热稳定性,为锂离子电池隔膜的制备提供了一种新思路。

1 实验部分

1.1 原材料

PVDF: HSV900, 法国 Arkema 公司;

三聚氰胺: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 化学纯, 阿拉丁公司;

N-甲基吡啶烷酮(NMP): 99.9%, 深圳市科晶智达科技有限公司;

正丁醇: 分析纯, 天力化学试剂有限公司;

二次电解液(LB-009): 1.0 M 六氟磷酸锂与碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)组成的混合有机溶液, 其中EC: DMC: DEC体积比为1:1:1, 负极成膜添加剂碳酸亚乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯添加量分别为2.0%和10.0%, 电池级, 多多化学试剂网;

导电炭: 电池级, 山西力之源电池材料有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 安徽安特有限公司;

去离子水: 化学纯, 自制;

铝箔: 厚度9 μm, 深圳市科晶智达科技有限公司;

电池壳: CR2025, 山西力之源电池材料有限公司;

锂片: Φ15.6 mm × 0.45 mm, 深圳市科晶智达科技有限公司;

活性物质622: 电池级, 西安瑟福能源信息科技有限公司;

商用隔膜: Celgard 2400, 美国 Celgard 公司。

1.2 仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM): Quanta-450-FE型, 英国FEI公司;

电子分析天平: DJ-1002 型, 美国康州 HZ 电子有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101-1EBS 型, 上海科恒实业发展有限公司;

箱式炉: R-17M 型, 郑州博纳热窑炉有限公司;

数控超声波清洗器: KQ-100DE 型, 昆山市超声仪器有限公司;

低速离心机: TDL-60B 型, 上海安亭科学仪器厂;

多功能多尺度微纳膜制备系统设备: HLSGLab 10 型, 深圳市通力微纳科技有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-1D 型, 济南科汇试验设备有限公司;

电化学工作站: CHI660E 型, 上海辰华仪器有限公司;

电子万能试验机: UM5504 型, 深圳市三思试验仪器有限公司;

接触角测量仪: JC2000C1 型, 上海中晨数字技术设备有限公司;

热重分析 (TGA) 仪: Q500 型, 美国 TA 公司。

1.3 g-C₃N₄ 纳米片的制备

将 5 g 三聚氰胺 60℃ 干燥 12 h, 然后放入坩埚并置于箱式炉中, 在空气氛围下以 1℃/min 的升温速率从室温升至 300℃, 再以 4℃/min 的升温速率从 300℃ 升至 550℃, 并在 550℃ 保持 3 h, 冷却至室温后, 将得到的产物进行研磨并加入一定量的去离子水, 超声 5 h 后将反应得到的混合溶液进行离心分离, 分离后的产物用无水乙醇反复洗涤, 在 60℃ 下干燥 24 h 得到 g-C₃N₄ 纳米片。

1.4 PVDF/g-C₃N₄ 复合纤维隔膜的制备

将一定量的 g-C₃N₄ 纳米片加入 DMF 中, 经磁力搅拌至溶解; 完成后将总质量分数为 10% 的 PVDF 加入混合溶液中, 并在 50℃ 水浴磁力搅拌 12 h 直至完全溶解, 得到混纺溶液, 其中 g-C₃N₄ 纳米片的添加量依次为 PVDF 质量的 0%, 5%, 10%, 15%, 20%。进一步将混纺溶液抽到注射器中进行纺丝, 纺丝条件为: 纺丝电压 20 kV (负极电压 -4 kV, 正极电压 16 kV), 滚筒接收, 滚筒转速 80 r/min, 接收距离 18 cm, 挤出速度 0.5 mL/h。电纺结束后, 取下带有纤维膜的铝箔并将其置于 60℃ 的烘箱中干燥 12 h, 使残余溶剂完全挥发, 得到 PVDF/g-C₃N₄ 复合纤维隔膜。根据 g-C₃N₄ 纳米片添加量的不同将样品分别记为 C0, C5, C10, C15,

C20, 商业隔膜记为 kb。

1.5 CR2025 型纽扣电池组装

将活性物质: PVDF: 导电炭以质量比 8:1:1 混合, 滴加适量 NMP 溶剂混合溶解; 用刮刀将其均匀刮涂在铝箔上, 其置于 60℃ 烘箱中保持 12 h 后取出, 将其裁成 Φ12.5 mm 的圆片, 最终得到正极片。并以金属锂片为负极, LB-009 为电解液, 所制备的复合纤维隔膜为电池隔膜, 组装成 CR2025 型纽扣电池。

1.6 性能测试

微观结构观察: 采用 SEM 进行观察, 测试前对样品喷金处理。

孔隙率测试: 采用正丁醇吸收法来测试复合纤维隔膜的孔隙率, 将样品剪裁成 20 mm × 20 mm 的正方形, 干燥后称重记为 W_d 。然后将其置于正丁醇溶液中浸泡 2 h 后, 用滤纸吸干其表面的正丁醇溶液, 再称重记为 W_w , 每组分别测试 5 个样品并计算其孔隙率的平均值作为最终测试结果, 孔隙率 (P) 按式 (1) 计算。

$$P = \frac{W_w - W_d}{\rho_p \times V_p} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ_p 为正丁醇的密度, 0.81 g/cm³; V_p 为复合纤维隔膜的体积, cm³。

吸液率测试: 将样品剪裁成 20 mm × 20 mm 的正方形, 干燥情况下称重, 记为 W_0 。然后将其置于电解液溶液中分别浸泡 5, 10, 20, 30, 60 min 后, 用滤纸吸去复合纤维隔膜表面的电解液, 再分别称重记为 W_x , 其中 x 为浸泡时间。每组分别测试 5 个样品并计算其吸液率的平均值作为最终测试结果, 吸液率 (EU) 按式 (2) 计算。

$$EU = \frac{W_x - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

接触角测试: 采用量角法测得各待测样的接触角, 每组复合纤维隔膜测试 5 个样品, 取其平均值作为最终测试结果。

热稳定性测试: 将样品裁成 16 mm 的圆形或 20 mm × 20 mm 的正方形, 将其分别在 100, 130, 160, 190℃ 下在真空干燥箱保持 1 h 后, 测量并计算膜面积的变化。

力学性能测试: 将样品裁成 10 mm × 50 mm 的矩形样条, 以 5 mm/min 拉伸速率在微机控制电子万能试验机上测试断裂伸长率和拉伸强度, 每组样品重复测试 5 次取平均值作为实验结果。

热失重测试: 温度范围 0~600℃, N₂ 氛围, 升温速率 5℃/min, 分析其尺寸收缩的变化, 并计算出各待测样的起始失重温度、5% 热失重温度及在 600℃ 时的质量损失率。

离子电导率测试: 采用电化学工作站进行测试, 并利用电化学交流阻抗法进行测样, 对测试体系施加振幅为 10 mV 的正弦交流信号, 扫描频率的范围为 0.01 Hz~1 MHz。每组样品测试不少于三组。离子电导率 (σ) 按式 (3) 计算。

$$\sigma = \frac{d}{A \times R_0} \quad (3)$$

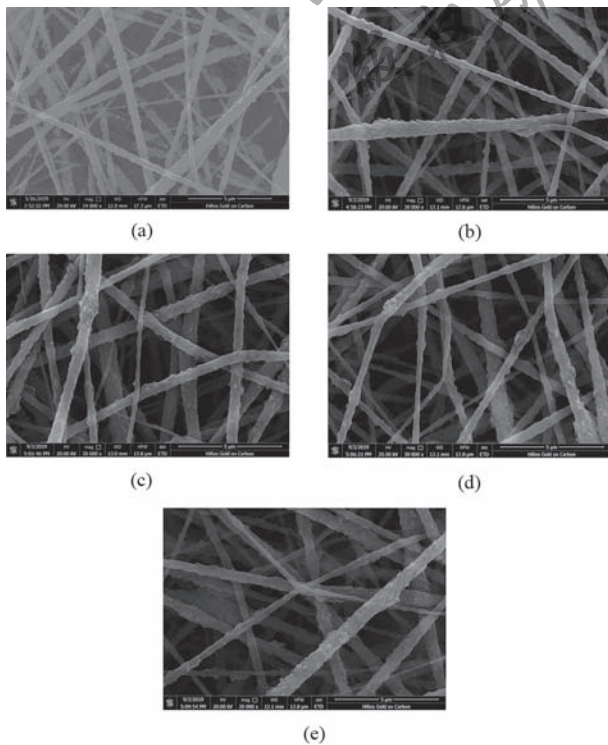
式中: d 为隔膜厚度, cm; A 为不锈钢电极片的面积, cm²; R_0 为隔膜的本体电阻, Ω , 即样品膜的阻抗谱在高频区与实轴的交点。

电化学稳定窗口测试: 用阳极线性扫描伏安测定复合纤维隔膜的电化学窗口, 室温, 扫描速率 1 mV/s, 扫描范围 3~6 V。

2 结果与讨论

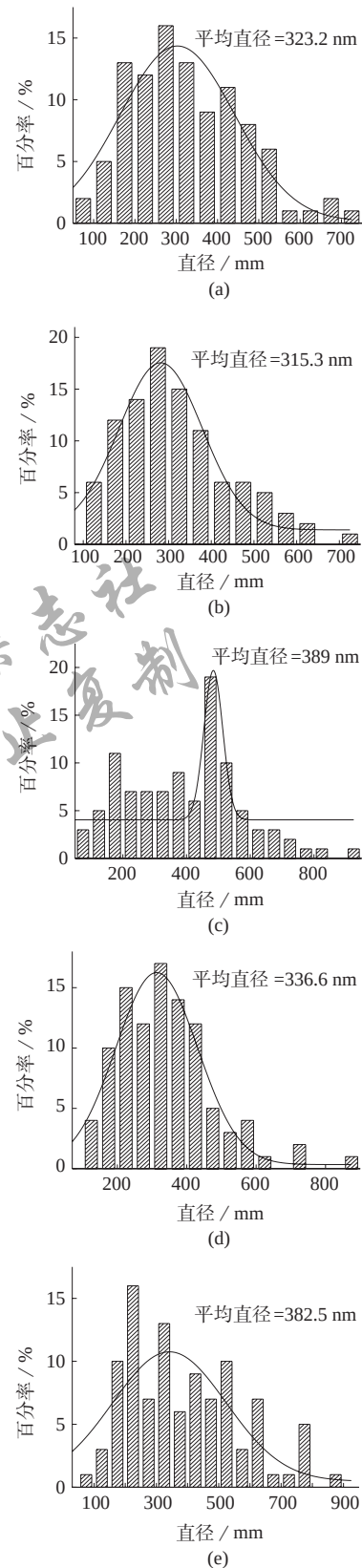
2.1 PVDF/g-C₃N₄ 复合纤维隔膜的微观形貌

不同 g-C₃N₄ 含量时所制备的复合纤维隔膜的 SEM 照片和直径分布图如图 1、图 2 所示。从图 1 可以看出, g-C₃N₄ 纳米片的添加量对纺丝纤维的



g-C₃N₄ 质量分数: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%; e—20%

图 1 PVDF/g-C₃N₄ 复合纤维隔膜 SEM 照片



g-C₃N₄ 质量分数: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%; e—20%

图 2 PVDF/g-C₃N₄ 复合纤维隔膜直径分布

形貌有很大影响。当未掺杂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片时,纯 PVDF 纤维膜的纤维表面较为光滑。随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片含量的增加,纤维表面越来越粗糙,单根纤维表面呈现颗粒状,并且在纤维表面上可明显看见未被完全包覆的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,说明 PVDF 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 只是物理共混,并未产生化学反应。由图 2 可看出复合纤维隔膜直径变大,且纤维直径分布范围变大。这是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片尺寸较大,加入到 PVDF 纤维之后,对纤维起到了支撑作用,并增大了纤维的直径,且复合纤维隔膜出现少数直径高于 900 nm 的单根纤维,说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片对纤维直径的均匀度影响很大。

2.2 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的孔隙率

表 1 为商用隔膜和 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的孔隙率。可以看出,制备的复合纤维隔膜的孔隙率远高于商用隔膜,这是因为静电纺制备的复合纤维隔膜具有纳米级纤维搭建的三维孔洞结构,孔隙较多,所以孔隙率高;而孔隙率高有利于保存电解液,从而提高电池的性能。对于电纺纤维膜,随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的增加,孔隙率出现先增大后减小的趋势。PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜孔隙率的峰值为 74.08%。这是由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的加入导致纤维直径降低和隔膜的孔径增大,因此孔隙率增大,而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片添加量超过 5% 时,混纺液易发生团聚导致复合隔膜的纤维直径增大,孔径分布变宽,孔隙率降低,但仍远远高于商用隔膜的孔隙率。

表 1 商用隔膜和 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的孔隙率 %

隔膜种类	孔隙率
kb	41.00
C0	67.77
C5	74.08
C10	71.48
C15	64.50
C20	63.99

2.3 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的吸液性能

表 2 为商用隔膜和 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的吸液率和接触角。可以看出,商用隔膜的吸液率为 106.7%,而电纺制备的纤维隔膜远高于商业隔膜的吸液率,展现出了优异的电解液亲和性;随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片含量的增加,复合纤维隔膜的吸液率呈现先增加后降低的趋势,但均低于纯 PVDF 纤维膜的吸液率 (468.6%)。当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片含量为 15% 时, PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的电解液吸液率最高,达到 443.48%。这是由于电纺制备的

纯 PVDF 纤维膜具有比表面积大的特点,但随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的加入,纳米片附着在 PVDF 纤维表面,减少了与电解液的接触面,导致复合纤维隔膜的纤维发生溶胀,导致吸液率下降。

由复合纤维隔膜的接触角可以看出,商用隔膜的接触角为 115.6° ,大于 90° ,说明商用隔膜对电解液的浸润性较差。当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片含量为 5% 时, PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的接触角最小,为 14.2° 。这是因为随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的加入,有亲水性的氨基含量增加,纤维膜对电解液的浸润性提高。而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片添加量超过 10% 时,影响到了纤维形貌,导致浸润性下降。

表 2 商用隔膜和 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的吸液率及接触角

隔膜种类	吸液率/%	接触角/ $^\circ$
kb	106.70	115.6
C0	468.60	23.5
C5	404.00	14.2
C10	420.00	17.6
C15	443.48	22.2
C20	402.78	22.3

不同时间下 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的吸液率如图 3 所示。由图 3 可看出, PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的吸液率随着时间增加而增大,但增加速率逐渐减小。在 0~5 min 时的吸液速率最大,之后逐渐减小。复合隔膜在 30~60 min 时对电解液的吸收量差别不大,说明此时纤维膜对电解液的吸收量基本达到峰值。

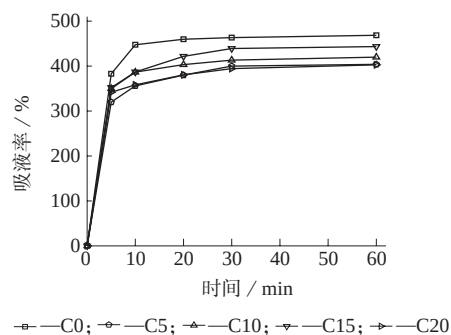


图 3 不同时间下 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的吸液率

2.4 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的力学性能

表 3 为商用隔膜和 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的拉伸强度和断裂伸长率。商业隔膜主要采用干法或湿法工艺法,纵向拉伸强度远高于横向拉伸强度。相比于商业隔膜,静电纺制备的复合纤维隔膜的拉伸强度较小。当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片含量为 5% 时, PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的拉伸强度及断裂伸长率达到最大,分别为 1.99 MPa 和 44.42%。可以

看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的加入对复合纤维隔膜的力学性能增益不大,这是因为过多的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片易团聚不能均匀地分布在纤维表面。在受力条件下复合纤维隔膜产生应力较为集中,导致纤维膜的力学性能下降。

表3 商用隔膜和 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的力学性能

隔膜种类	抗拉强度 / MPa	断裂伸长率 / %
kb	121.5(纵向)	
C0	1.57	40.98
C5	1.99	44.42
C10	1.50	35.91
C15	1.10	32.26
C20	1.06	29.94

2.5 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的热稳定性

采用切片机将纤维膜裁剪成直径为 18 mm 的圆片进行测试,图4为商用隔膜和 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的热尺寸收缩图。商用隔膜在 100℃ 时出现尺寸收缩,随着温度升高,隔膜收缩严重且变成透明状,至 190℃ 时完全熔解。静电纺得到的 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜热稳定性良好,但添加含量为 5% 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的复合纤维隔膜出现明显收缩,收缩率为 15% 左右,导致纤维膜失效。温度达到 190℃ 时,商用隔膜、纯 PVDF 隔膜、PVDF/15% $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的收缩率分别为 100%, 22.0%, 15.0%。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的加入,抑制了纤维膜的热尺寸收缩,提高了尺寸热稳定性。

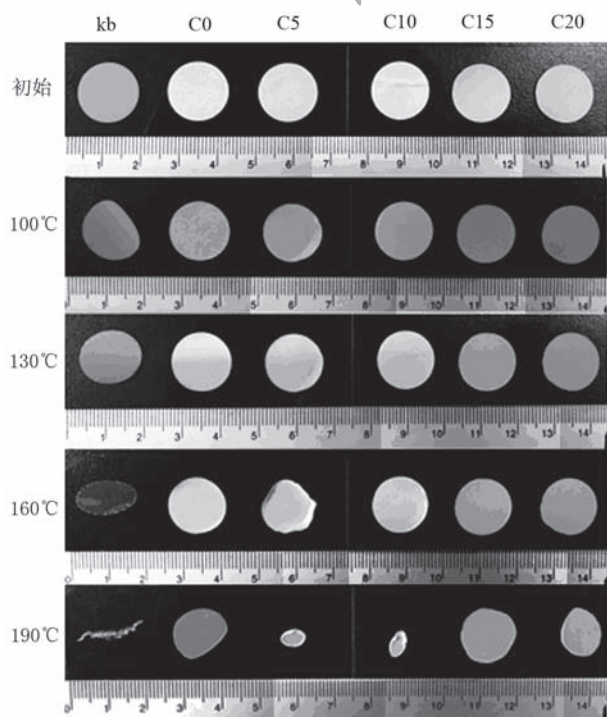
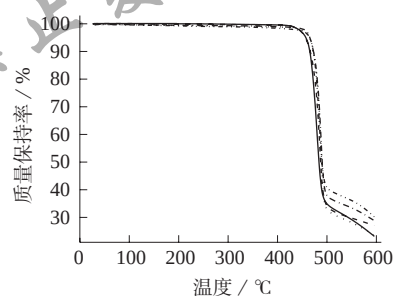
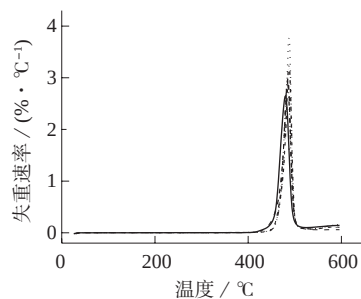


图4 商用隔膜和 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的热稳定性测试

图5为 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的热失重(TG)和微商热重(DTG)曲线。由图5a可看出, PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜在 450℃ 之前质量损失较小,说明此时纤维膜较稳定,受温度的影响小;当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片掺杂量超过 10% 时,复合纤维隔膜的 5% 热失重温度比纯 PVDF 纤维膜高 10℃ 左右;温度达到 600℃ 时, C0 与 C20 的剩余质量相比降低了 7% 左右。结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的加入对复合纤维隔膜的热失重影响不大。由图5b可知,在 430℃ 之前,复合纤维隔膜的热失重速率约为零,说明此时纤维膜的质量损失较少,纤维膜耐热性能稳定;而在 480℃ 附近,所有样品膜的热失重速率达到峰值,此时 C10 样品膜的热失重速率最大,约为 3.75 %/℃。相较于 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜,当温度未达到 480℃ 时,纯 PVDF 纤维膜的热失重速率较快,但在温度高于 480℃ 时,纯 PVDF 纤维膜的热失重速率变慢,说明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的添加提高了 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的热稳定性。



(a)



(b)

—C0; ---C5; C10; -.-C15; C20

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图5 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的 TG 和 DTG 曲线

2.6 PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的电化学性能

表4为各样品隔膜的本体电阻及离子电导率。当 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片含量为 10% 时, PVDF/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的离子电导率最高,达到 $1.15 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,高于商业隔膜和纯 PVDF 纤维膜。这是因为加

入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片提高了复合纤维隔膜的孔隙率,有利于锂离子的扩散,从而提高了复合纤维隔膜的离子电导率。

表 4 各样品膜的本体电阻及离子电导率

隔膜种类	本体电阻 / Ω	离子电导率 / $(\times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})$
kb	1.2	0.26
C0	0.54	1.09
C5	0.57	0.89
C10	0.42	1.15
C15	0.57	0.96
C20	0.48	1.09

图 6 为 PVDF / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜交流阻抗图和电化学稳定窗口。其中交流阻抗图中横坐标为阻抗实部,纵坐标为阻抗虚部,曲线和实轴的交点是隔膜的电阻。可看出商用隔膜本体电阻很大,约为 1.2Ω ,这是因为商业隔膜的孔隙率较低,可为离子提供的传送途径较少,浸润性差,限制了电池的性能。而静电纺得到的复合纤维隔膜本体电阻约为 0.5Ω ,远远小于商业隔膜的本体电阻,这是因为 PVDF / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的孔隙率和比表面积较大,保证了电池可以保存大量的电解液从而提高了锂离子的传送途径,减小了界面的阻抗。由电化学稳定窗口图可以看出,当分解电压小于 5.1 V 时纯 PVDF 和 PVDF / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的电流较小

并保持稳定,在 5.1 V 后 PVDF / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的电流大幅度增大,此时电池内发生氧化反应,系统开始不稳定。其电化学稳定窗口均在 5.1 V 左右,远高于 4.5 V 限制隔膜电解液体系,满足电池使用要求。

3 结论

(1) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的添加对复合纤维隔膜的纤维形貌影响较大。随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片添加量的增大, PVDF / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的纤维直径增大,直径尺寸分布范围变宽,纤维表面更粗糙。且纤维表面未被完全包覆的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片越多。

(2) PVDF 纺丝液浓度为 10% , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片掺杂量为 5% 时,制备出平均直径约为 131 nm 且成型良好、纤维粗细均匀的复合纤维隔膜。

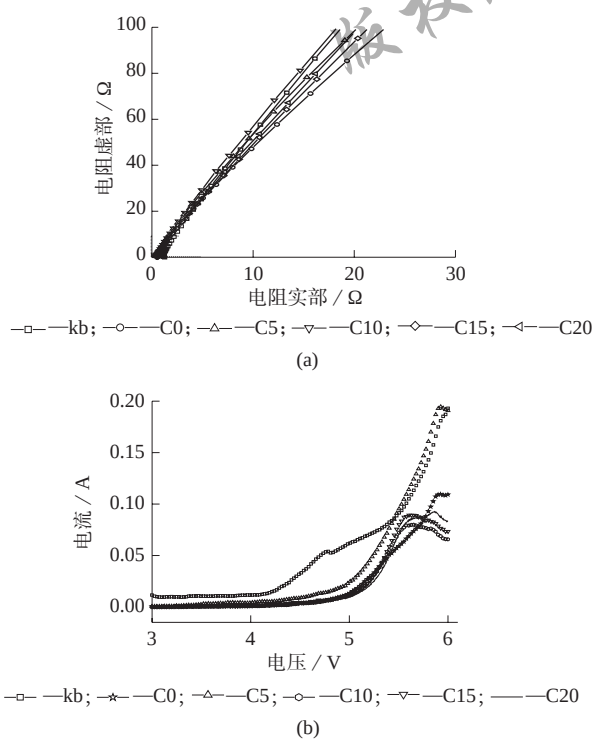
(3) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片掺杂量为 5% 时, PVDF / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的孔隙率最大为 74.08% ;当添加量提高到 15% 时,复合纤维隔膜的吸液率最大为 443.48% ,具有良好的透过性能和吸液性能。

(4) 温度达到 190°C 时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片含量为占 PVDF 质量 15% 的复合纤维隔膜的热稳定性最好,收缩率最小,且满足力学性能的要求。

(5) PVDF / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合纤维隔膜的最大离子电导率及电化学稳定窗口分别为 $1.15 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 和 5.1 V ,满足锂离子电池安全要求。

参考文献

- [1] Li Y, Li Q, Tan Z. A review of electrospun nanofiber-based separators for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 443. doi.org / 10.1016 / j.jpowsour. 2019.227262.
- [2] Zhang T W, Tian T, Shen B, et al. Recent advances on biopolymer fiber based membranes for lithium-ion battery separators[J]. Composites Communications, 2019, 14:7-14.
- [3] 王振华,彭代冲,孙克宁. 锂离子电池隔膜材料研究进展 [J]. 化工学报, 2018, 69(1):290-302.
Wang Zhenhua, Peng Daichong, Sun Kening. Research progress of separator materials for lithium ion batteries[J]. CIESC Journal, 2018, 69(1):290-302.
- [4] Costa C M, Lee Y H, Kim J H, et al. Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: From porous membranes to solid electrolytes[J]. Energy Storage Materials, 2019, 22:346-375.
- [5] Deng N, Kang W, Liu Y, et al. A review on separators for lithium sulfur battery: Progress and prospects[J]. Journal of Power Sources, 2016, 331:132-155.
- [6] Yu J, He Y, Zou S, et al. Redox-active manganese dioxide@



a—交流阻抗图; b—电化学窗口分析

图 6 各样品隔膜的交流阻抗图和电化学窗口分析

- polypropylene hybrid separators for advanced lithium-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 508. doi.org / 10.1016 / j.apsusc.2019.144757.
- [7] Zhu G, Jing X, Chen D, et al. Novel composite separator for high power density lithium-ion battery[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 45(4):2917–2924.
- [8] 周晓吉,刘婷婷. 锂离子电池隔膜材料的制备及其研究进展 [J]. *电池工业*, 2019, 23(5):263–268.
- Zhou Xiaoj, Liu Tingting. Recent materials and research progress on lithium ion battery separator[J]. *Chinese Battery Industry*, 2019, 23(5):263–268.
- [9] Arifeen W U, Kim M, Ting D, et al. Hybrid thermal resistant electrospun polymer membrane as the separator of lithium ion batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 245. doi.org / 10.1016 / j.matchemphys.2020.122780.
- [10] Chen Y, Qiu L, Ma X, et al. Electrospun PMIA and PVDF-HFP composite nanofibrous membranes with two different structures for improved lithium-ion battery separators[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 347. doi.org / 10.1016 / j.ssi.2020.115253.
- [11] 巩桂芬,曹景飞,邹明贵. 共纺聚乙烯-乙醇醇锂/热塑性聚氨酯锂离子隔膜热力学及电化学性能 [J]. *复合材料学报*, 2020, 37(5):1063–1069.
- Gong Guifen, Cao Jingfei, Zou Mingui. Thermodynamic and electrochemical properties of co-spun polyvinyl alcohol lithium / thermoplastic polyurethane lithium ion battery separator [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(5):1063–1069.
- [12] 刘全兵,毛国龙,张健,等. 锂离子电池隔膜研究与应用进展 [J]. *电源技术*, 2015, 39(4):838–840.
- Liu Quanbing, Mao Guolong, Zhang Jian, et al. Research and application progress of lithium-ion batteries separator[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(4):838–840.
- [13] Hai L, Bin Z, Wei L, et al. Effects of an electrospun fluorinated poly(ether ether ketone) separator on the enhanced safety and electrochemical properties of lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 290:150–164.
- [14] Li L, Peng S, Lee J K, et al. Electrospun hollow nanofibers for advanced secondary batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 39:111–139.
- [15] Zaidi S D, Wang C, Shao Q, et al. Polymer-free electrospun separator film comprising silica nanofibers and alumina nanoparticles for Li-ion full cell[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 42:217–226.
- [16] 刘落恺,唐萍,李隆伟,等. 静电纺 PPEK / SiO₂ 锂离子电池隔膜的制备及性能 [J]. *精细化工*, 2019, 36(10):2068–2074.
- Liu Luokai, Tang Ping, Li Longwei, et al. Preparation and properties of PPEK / SiO₂ electrospun membranes as lithium ion battery separators[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(10):2068–2074.
- [17] Niloufar S, Akbar G A, Mehran J. Porous PAN micro / nanofiber separators for enhanced lithium-ion battery performance[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 325:251–257.
- [18] Wang L, Wang Z, Sun Y, et al. Sb₂O₃ modified PVDF-CTFE electrospun fibrous membrane as a safe lithium-ion battery separator[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572:512–519.
- [19] 巩桂芬,王磊,徐阿文. 静电纺 PMMA / EVOH-SO₃Li 锂离子电池隔膜复合材料的制备及性能 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(3):477–484.
- Gong Guifen, Wang Lei, Xu Awen. Preparation and properties of PMMA / EVOH-SO₃Li Li-ion battery separator composite by electrospinning[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(3):477–484.
- [20] 李彦明,晁敏,蒋润凯,等. 聚酰亚胺电纺纤维膜的结构调控与性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2020, 48(2):55–59.
- Li Yanming, Chao Min, Jiang Runkai, et al. Influence of electrospinning structure modulation on PI morphology and property[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(2):55–59.
- [21] Wang L, Liu F, Shao W, et al. Graphite oxide dopping polyimide nanofiber membrane via electrospinning for high performance lithium-ion batteries[J]. *Composites Communications*, 2019, 16:150–157.
- [22] Wang S, Zhang D, Shao Z, et al. Cellulosic materials-enhanced sandwich structure-like separator via electrospinning towards safer lithium-ion battery[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 214:328–336.
- [23] Zhao H, Kang W, Deng N, et al. A fresh hierarchical-structure gel poly-m-phenyleneisophthalamide nanofiber separator assisted by electronegative nanoclay-filler towards high-performance and advanced-safety lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384:123312.
- [24] 龚文正,宋崇鑫,阮诗伦,等. 静电纺丝聚芳醚酮锂离子隔膜制备及热处理 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(12):117–123.
- Gong Wenzheng, Song Chongxin, Ruan Shilun, et al. Fabrication and heat treatment of electrospinning poly(phthalazinone ether sulfone ketone) fibrous membrane separators for lithium-ion batteries[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2018, 34(12):117–123.
- [25] Lin Y, Pitcheri R, Zhu J, et al. Electrospun PVDF / PSSLi ionomer films as a functional separator for lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785:627–633.
- [26] 李琳,陈建,龚勇,等. TiO₂ 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.
- Li Lin, Chen Jian, Gong Yong, et al. Study on TiO₂ modified PVDF lithium ion battery separator[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(12):133–136.
- [27] 宁景霞,李柯,肖阳,等. 熔融静电纺 β -PVDF 超细纤维隔膜的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(3):151–156.

- Ning Jingxia, Li Ke, Xiao Yang, et al. Preparation and characterization of melt electrospinning β -PVDF microfiber separator[J]. Materials Science and Engineering, 2018, 34(3):151–156.
- [28] Zhao W, Wang J, Yin R, et al. Single-atom Pt supported on holey ultrathin g-C₃N₄ nanosheets as efficient catalyst for Li-O₂ batteries [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 564:28–36.
- [29] Chen M, Zhao X, Li Y, et al. Kinetically elevated redox conversion of polysulfides of lithium-sulfur battery using a separator modified with transition metals coordinated g-C₃N₄ with carbon-conjugated [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385. doi.org/10.1016/j.cej.2019.123905.
- [30] Tang Y, Chen J, Wang X, et al. Fabrication of highly N-doped graphene-like carbon templated from g-C₃N₄ nanosheets as promising Li-ions battery anode[J]. Electrochimica Acta, 2019, 324. doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134880.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 16 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆杂志社网站 <http://www.epa1973.net>, 点击“作者投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。