

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.007

静电纺 EVOH-SO₃Li/NCC 锂离子电池隔膜的性能*

巩桂芬, 兰健, 王培洋, 王磊

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 纳米纤维素 (NCC) 表面的羟基可以与乙烯-乙醇醇塑料 (EVOH) 接枝 SO₃Li 的表面羟基相互作用形成氢键, 使两者结合更加紧密。用聚合物共混原理, 将酸水解法制备的 NCC 按一定比例添加到以 N, N-二甲基乙酰胺为溶剂的 EVOH-SO₃Li 纺丝液中均匀混合。用高压静电纺丝技术制备 EVOH-SO₃Li/NCC 复合隔膜, 测试并分析其性能。结果表明, NCC 添加后, EVOH-SO₃Li/NCC 复合隔膜的力学性能、热性能得到了一定程度的提高。当 NCC 含量为 3% 时, 复合隔膜的拉伸强度达到最大值 2.42 MPa, 相较不含 NCC 时的拉伸强度 1.92 MPa 有较大提高, 初始热分解温度也由 252.18℃ 提高到 262.90℃。

关键词: 纳米纤维素; EVOH-SO₃Li; 聚合物共混; 静电纺丝

中图分类号: TQ340.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)11-0031-04

Properties of EVOH-SO₃Li/NCC Lithium-Ion Battery Diaphragm by Electrospinning

Gong Guifen, Lan Jian, Wang Peiyang, Wang Lei

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Nano cellulose (NCC) surface hydroxyls and Ethylene-vinyl alcohol plastic (EVOH)-SO₃Li surface hydroxyls can form hydrogen bonds, in turn the bonds made the two united more closely. Based on polymer blending theory, NCC made by the acid hydrolysis method was mixed into EVOH-SO₃Li liquid which was taken N, N-two methyl ethyl amide as the solvent. The composite diaphragms were prepared by using high pressure EVOH-SO₃Li/NCC lithium-ion battery technology. The properties of EVOH-SO₃Li/NCC lithium-ion battery diaphragm were tested and analyzed. The results show that mechanical and thermal performance of composite diaphragm with NCC is better. Moreover, the maximum tensile strength of the composite diaphragm of EVOH-SO₃Li/NCC with 3% NCC is 2.42 MPa, which has great degrees of increase than EVOH-SO₃Li (1.92 MPa). Thermally decomposed temperature is increased from 252.18℃ to 262.90℃.

Keywords: nanocellulose; EVOH-SO₃Li; polymer blend; electrospinning

隔膜作为锂离子电池的核心部件,其基本功能是隔开电池正负两端的活性物质,防止电池短路^[1-2],另外复合隔膜还必须具备良好的力学强度和热稳定性,保证电池充放电的循环过程的完整性^[3]。在锂电池内部电极与隔膜相互紧贴,一旦电极刺穿隔膜就会出现锂电池内部短路^[4]。因此研究性能优异的锂离子电池复合隔膜具有重要意义。纤维素作为丰富的可再生生物资源越来越受到重视^[5]。由于我国人口多,资源有限,合理开发和利用纤维素等生物资源对国家的未来资源发展具有重要意义^[6]。纳米纤维素 (NCC) 具有高纯度、高结晶度、高拉伸弹性模量、高强度等性能,并且具有生物材料的轻质、可降解、生物相容及可再生等特性,因此, NCC 在复合材料中显示出巨大的应用前景^[7]。以乙烯-乙醇醇塑料 (EVOH) 为基体,可制备 EVOH-SO₃Li 接枝聚合物,其具有亲水性强、润湿性好、易加工、阻隔性好的

优点,是理想的电池隔膜材料。高压静电纺丝法是指通过对聚合物的溶液或熔体施加电场牵伸力的方式形成纳米级纤维的一种成膜技术。利用高压静电纺丝制备的无纺布薄膜较传统薄膜具有更大比表面积、更高孔隙率且孔径分布均匀可控^[8-10]。

笔者通过酸水解法制备 NCC,并通过聚合物共混、高压静电纺丝方法,采用 EVOH-SO₃Li、NCC 制备了 EVOH-SO₃Li/NCC 复合隔膜,并研究了复合隔膜的力学性能、热性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EVOH: 日本合成化学公司;

* 国家自然科学基金项目 (51372128)

联系人: 巩桂芬, 教授, 主要从事纳米纤维素改性、锂离子电池隔膜的研究

收稿日期: 2015-09-07

1,3-丙烷磺酸内酯:湖北和昌化工有限公司;

叔丁醇锂:上海欧金实业有限公司;

98%浓硫酸:天津市恒兴化学试剂有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):天津富宇精细化工有限公司。

1.2 主要设备与仪器

电动离心机:800型,金坛市金城国胜仪器厂;

涡旋混合器:QL861型,上海一恒科学仪器有限公司;

高压静电纺丝机:自制;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-CT0648型,美国TA仪器公司;

热重(TG)分析仪:美国Perkin Elmer公司;

电子万能试验机:ACS-J型,日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM):FEI Sirion型,荷兰飞利浦公司。

1.3 复合隔膜的制备

(1) NCC的制备。

纤维素的分子结构包含结晶区和无定形区两部分,在纤维素水解过程中,无定形区被浓酸电离出的氢离子催化,氢键被破坏从而水解形成葡萄糖等水溶性物质。氢离子同时进入结晶区有缺陷的部分继续水解,但此过程水解速率较慢。无定形区完全消失时,水解纤维素的聚合度接近平衡,结晶度增大,得到细小的棒状NCC。

将脱脂棉放入装有40%浓硫酸的三口瓶中,60℃水浴搅拌2 h。超声波清洗3 h。离心机离心5~6次,脱酸,使pH值达到7。装入透析袋透析2天。用DMAc在离心机中清洗3次,进行脱水处理,放入烘箱中加热烘干。用干燥的研钵进行研磨,放入储存塔中备用。

(2) EVOH-SO₃Li/NCC 纺丝液的配制。

EVOH侧链上的羟基,首先在强亲核试剂叔丁醇锂的作用下,发生亲电反应,羟基中的H原子被Li离子所取代,生成了EVOH醇锂聚合物。醇锂基团中的氧负离子和锂正离子,再分别进攻1,3-丙烷磺酸内酯中的显正电性的 α 位碳原子和显负电性的氧原子,最终使1,3-丙烷磺酸内酯开环加成在EVOH醇锂聚合物的氧离子和锂离子之间,合成出接枝产物EVOH-SO₃Li单离子型聚合物。

80℃下对EVOH进行干燥,并对N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)脱水处理。60℃恒温水浴下将EVOH和叔丁醇锂分别溶于DMAc,将1,3-丙

磺酸内酯添加到叔丁醇锂溶液中,充分溶解后,将两种溶液混合,持续搅拌3~5 h。反应结束后用丙酮析出混合溶液并反复洗涤、烘干,得到红棕色的EVOH-SO₃Li。在50℃恒温水浴下将制备的EVOH-SO₃Li溶于DMAc,配制浓度为35%的溶液,并向溶液中添加一定量的NCC,得到NCC质量分数为0.1%,2%,3%,4%,5%的EVOH-SO₃Li/NCC纺丝液。最后设定电纺参数,用实验室自制高压静电纺丝机进行静电纺丝8 h,纺丝完毕后将隔膜取下置于50℃鼓风干燥箱中进一步干燥挥发溶剂。

借助高压静电纺丝机纺制电纺隔膜,实验室自制纺丝机见图1。

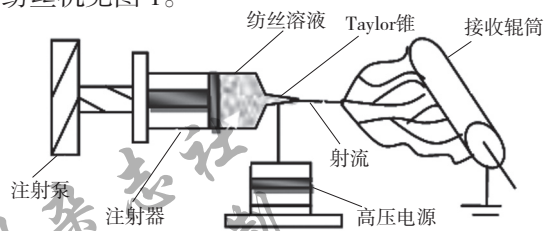


图1 纺丝机结构示意图

1.4 性能测试

(1) SEM测试。

对复合隔膜喷金后,采用SEM观察其微观形貌,分析以NCC作为增强材料,以EVOH-SO₃Li作为基体的复合隔膜的孔径与微孔分布,增强材料在EVOH-SO₃Li中的分布情况与结合状况。

(2) 力学性能测试。

将薄膜沿辊筒旋转方向裁剪为110 mm×10 mm的试样,采用电子万能试验机,在25℃下以2 mm/min的速度对隔膜进行拉伸,对隔膜的纵向拉伸强度进行测试,计算所测试的复合隔膜样品的拉伸强度,见式(1)。

$$\delta = \frac{F}{L \times d} \quad (1)$$

式中: δ 为隔膜的拉伸强度,MPa; F 为隔膜的载荷,N; L 为隔膜的长度,mm; d 为隔膜的宽度,mm。

(3) 热性能测试。

采用DSC法对隔膜的热性能进行测试分析,测试条件为:在N₂不断通入对测试的隔膜样品进行保护的环境下,温度从40℃开始,以10℃/min的升温速率升温到300℃后停止。通过测定的DSC曲线可以得知隔膜的玻璃化转变温度、熔点、熔融焓等相关热性能数据。

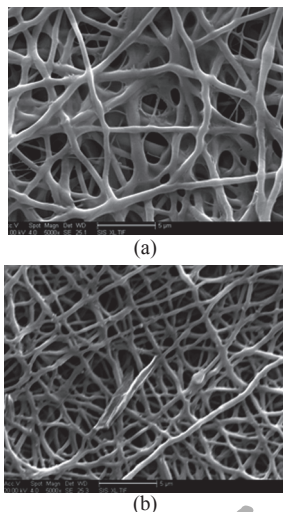
TG分析是指在程序控制温度下测量待测样品

的质量与温度变化关系的一种热分析技术。利用 TG 分析仪,通入氮气保护,设定起始温度为 40℃,以 20℃/min 的升温速率升温至 600℃,通过测定的 TG 曲线来分析隔膜的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 EVOH-SO₃Li/NCC 复合隔膜的 SEM 分析

图 2 为 EVOH-SO₃Li 隔膜及 EVOH-SO₃Li/NCC 复合隔膜的 SEM 图。



a—EVOH-SO₃Li 隔膜;b—EVOH-SO₃Li/NCC 复合隔膜

图 2 EVOH-SO₃Li 及其复合隔膜的 SEM 图

由图 2 可见,复合隔膜的纤维直径较 EVOH-SO₃Li 隔膜的单丝直径细很多,且分布均匀。而孔径与纤维直径有很大关系,一般纤维直径越细,得到的孔径也很小且均匀。NCC 作为增强材料,EVOH-SO₃Li 为基体,这两相是在纳米尺寸复合而成,并不是有机相和无机相简单的复合。由于分散相与连续相之间界面积极大,界面间具有很强的相互作用,产生理想的粘接性能,使界面模糊,刚性棒状的 NCC 以分子尺寸分散在柔性 EVOH-SO₃Li 基体中,而且将无机物的尺寸稳定性、刚性和热稳定性与聚合物的加工性、韧性及介电性能结合在一起。由于 NCC 的加入,使得纺丝液的黏度和表面张力有所降低,静电力更容易克服液滴的黏性阻力和表面张力,同时处在静电场中的 NCC 粒子带电荷使得聚集在射流表面的电荷增多,这两个因素共同作用使用使得射流受到电场力的拉伸作用变强,裂分、细化的更加彻底,纤维直径变细。

2.2 NCC 对复合隔膜力学性能的影响

图 3 为复合隔膜拉伸强度随 NCC 含量变化曲线。由图 3 可以看出,复合隔膜的拉伸强度刚开始随 NCC 含量增加而增大,但达到一临界值后便随

NCC 含量增加而减小。当 NCC 含量为 3% 时,复合隔膜的拉伸强度达到最大值 2.42 MPa。相较不含 NCC 时的拉伸强度 1.92 MPa 有很大的提高。

复合隔膜的拉伸强度随 NCC 含量变化而改变,对此做了以下分析:NCC 是结晶度很高的聚合物,为隔膜结晶度的提高做了很大贡献,拉伸强度自然也得到了提高。NCC 表面的羟基与 EVOH-SO₃Li 分子链中的羟基形成氢键,拉伸强度大大增加。当 NCC 含量过多时会发生堆积,即应力集中,复合隔膜拉伸强度降低;当 NCC 含量逐渐增大时,隔膜的直径变得不均匀,纤维取向也可能变得杂乱,相互作用也相应的减弱,隔膜的强度就相应的降低。

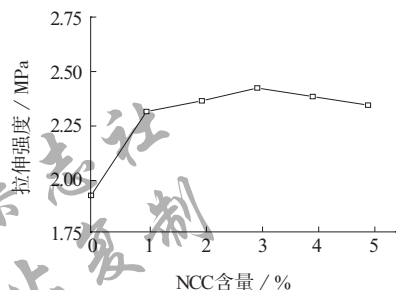


图 3 复合隔膜拉伸强度随 NCC 含量变化曲线

2.3 NCC 对复合隔膜热性能的影响

(1) DSC 分析。

图 4 为 EVOH-SO₃Li 及 EVOH-SO₃Li/NCC (3%) 复合隔膜的 DSC 曲线。

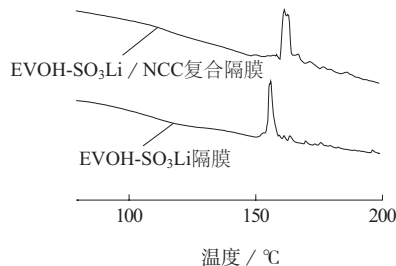


图 4 EVOH-SO₃Li 及其复合隔膜的 DSC 曲线

由图 4 可知,在没有掺杂 NCC 时,EVOH-SO₃Li 隔膜的熔点为 154.77℃,熔融焓为 34.686 J/g;当掺杂 NCC 含量为 3% 时,EVOH-SO₃Li/NCC (3%) 复合隔膜的熔点为 161.7℃,其熔融焓为 45.563 J/g;由于 NCC 是高结晶性聚合物,耐热性良好,并且由于 NCC 表面的羟基与 EVOH-SO₃Li 分子链中的羟基形成氢键,使分子间作用力增强了。所以复合膜的熔点较 EVOH-SO₃Li 薄膜得到一定程度的提高。

(2) TG 分析。

图 5 为 EVOH-SO₃Li 及其复合隔膜的 TG 曲线。由图 5 可得隔膜的热分解温度,EVOH-SO₃Li 的

初始热分解温度为 252.18℃、EVOH-SO₃Li/NCC (3%) 的初始热分解温度为 262.90℃,初始热温度有所增加。这是因为 NCC 的加入使 EVOH-SO₃Li/NCC 复合隔膜的结晶度提高,分子链堆砌整齐,在热作用下分子链移动需要消耗更多的能量,导致初始热分解温度升高。

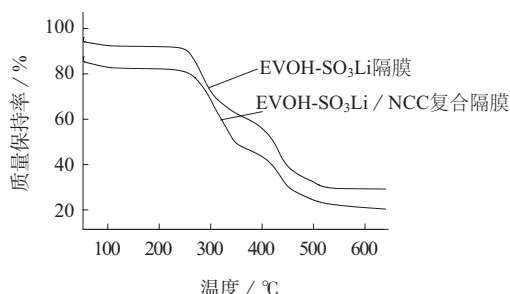


图5 EVOH-SO₃Li 及其复合隔膜的 TG 曲线

3 结论

合成了 EVOH-SO₃Li, 然后用酸水解法制得了刚性、棒状的 NCC。采用聚合物共混法,将制得的 NCC 加入纺丝液,用高压静电纺丝制备 EVOH-SO₃Li/NCC 复合隔膜。利用 NCC 掺杂到 EVOH-SO₃Li 中可提高复合隔膜的力学性能与热性能。并且 NCC 含量不同对薄膜性能的影响也不同。当 NCC 含量为 3%,隔膜的拉伸强度达到最大值,热分解温度相较无掺杂时也升高了许多。复合隔膜的力、热性能较 EVOH-SO₃Li 隔膜有所提高。

参考文献

- [1] 孙美玲,唐浩林,潘牧. 动力锂离子电池隔膜的研究进展[J]. 材料导报,2011,25(9):45-50.
Sun Meiling, Tang Haolin, Pan Mu. A review on the separators of power li-ion batteries[J]. Materials Review, 2011, 25(9):45-50.
- [2] 蒋淑冬,廖师琴,魏取福,等. 静电纺 PVDF/SiO₂ 原位复合隔膜的研究[J]. 新型化工材料,2011,39(10):48-50, 137.
Jiang Shudong, Liao Shiqin, Wei Qufu, et al. Study on electrospun polyvinylidene fluoride in situ SiO₂ composite membrane[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(10):48-50, 137.
- [3] 于建香,刘太奇. 静电纺丝制备锂离子电池隔膜的研究进展[J]. 新技术新工艺,2012(5):61-63.
Yu Jianxiang, Liu Taiqi. Research development of electrospinning preparation of lithium ion battery septum[J]. New Technology & New Process, 2012(5):61-63.
- [4] 熊明. 高热稳定性锂电池复合隔膜的制备及表征[M]. 武汉: 武汉理工大学,2014.
Xiong Ming. Preparation and characterization of composite separators with high thermal stability for lithium-ion batteries[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [5] 金辉,赵亚平,王大璞. 纤维素超临界水解反应技术[J]. 现代化工,2001,21(12):56-59.
Jin Hui, Zhao Yaping, Wang Dapu. Technology of cellulose hydrolyzing in supercritical water[J]. Modern Chemical Industry, 2001, 21(12):56-59.
- [6] 樊孝红,蔡朝辉,吴耀根,等. 离子电池隔膜的研究及发展现状[J]. 中国塑料,2008,12(22):11-12.
Fan Xiaohong, Cai Chaohui, Wu Yaogen, et al. Research and development of separator for lithium-ion batteries[J]. China Plastics, 2008, 12(22):11-12.
- [7] 李培耀,宋国君,齐峰,等. 纳米纤维素晶须及其在纳米复合材料中的应用进展[J]. 现代化工,2006,269(z1):96-99.
Li Peiyao, Song Guojun, Qi Feng, et al. Nanocellulose whisker and its application in nanocomposites[J]. Modern Chemical Industry, 2006, 269(z1):96-99.
- [8] 王德诚. 静电纺丝的技术进展[J]. 合成纤维工业,2009,32(2):42-45.
Wang Decheng. Technological development of electrospinning process[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2009, 32(2):42-45.
- [9] Hunag Z M, Zhang Y Z, Kotaki M. A review on polymer nanofibers by electro-spinning and their applications nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(15):2 223-2 253.
- [10] 杨恩龙,王善元,李妮,等. 静电纺丝技术及其研究进展[J]. 产业用纺织品,2007,203(8):7-10, 14.
Yang Enlong, Wang Shanyuan, Li Ni, et al. Process in research of electrospinning technique[J]. Technical Textiles, 2007, 203(8):7-10, 14.

气液法流化床工艺升级 PE-LLD

近日,天津石化打破国外的长期垄断,首次采用气液法流化床聚乙烯工艺技术,生产出 80 t PE-LF182WA 丁烯缠绕膜专用料——线型低密度聚乙烯 (PE-LLD)。经检测,该 PE-LLD 的透明性和自黏性较同类树脂更加优异。

气液法流化床聚乙烯工艺技术由天津石化与浙江大学共同研发,主要通过改变气相流化床反应器内部床层温度的分布区间,来实现对反应温度的有效控制,从而生产出更高端、应用更广泛的新型聚乙烯 (PE) 产品,促进 PE-LLD 产品的升级换代。该技术不仅可以进一步丰富天津石化的 PE

产品牌号,增加高附加值产品比重,而且打破了国外的长期垄断。PE-LF182WA 丁烯缠绕膜专用料是制造缠绕膜的优质原料。虽然价格高于通用料,但可以大幅度降低用户生产成本。天津石化技术人员采用气液法流化床 PE 工艺技术,通过调整相对分子质量分布、结晶度,不断优化装置运行并调整操作条件,最终使新产品 PE-LF182WA 的质量达到要求。该产品具有良好透明性,包装时可清晰鉴别物品;良好的拉伸强度及耐穿刺性,确保了包装货物不破损;优异的加工性能及良好的自黏性使得包装成型、封合和黏接变得更加容易。
(中塑在线)