

共纺聚乙烯-乙烯醇锂-热塑性聚氨酯锂离子 电池隔膜热力学及电化学性能

巩桂芬*, 曹景飞, 邹明贵

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

摘 要: 为了改善锂离子电池隔膜的热力学和电化学等性能, 以聚乙烯-乙烯醇锂 (EVOH-Li) 和热塑性聚氨酯 (TPU) 为原料, 利用高压静电纺丝法进行双针头同时纺丝, 制备了两种不同纤维丝相互缠结的 EVOH-Li-TPU 共纺膜。其中, EVOH-Li 具有自由脱嵌的锂离子, 可以增加电池隔膜的离子导电性; TPU 具有良好的力学性能和韧性, 可以增加锂离子电池隔膜的抗穿刺性, 从而提高其安全性。研究了 EVOH-Li-TPU 共纺膜的微观形貌、力学性能、吸液率、孔隙率、热学性能及电化学性能, 并与 EVOH-Li 和 TPU 单纺膜的相关性能进行对比。结果表明, EVOH-Li-TPU 共纺膜的拉伸强度和断裂伸长率分别达到 6.09 MPa 和 79.26%, 孔隙率和吸液率分别达到 84% 和 321%, 室温离子电导率为 4.41×10^{-4} S/cm, 界面阻抗相比 EVOH-Li 和 TPU 单纺膜显著降低, 电化学窗口为 5.0 V, EVOH-Li-TPU 共纺膜相比于 EVOH-Li 和 TPU 单纺膜, 各种性能均有所增强。
关键词: 静电纺丝共纺; 聚乙烯-乙烯醇锂; 热塑性聚氨酯; 隔膜; 锂离子电池
中图分类号: TB332; TQ340.64 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)05-1063-07

Thermodynamic and electrochemical properties of co-spun polyvinyl-vinyl alcohol lithium-thermoplastic polyurethane lithium ion battery separator

GONG Guifen*, CAO Jingfei, ZOU Minggui

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: In order to improve the thermodynamic and electrochemical properties of lithium ion battery separators, polyvinyl-vinyl alcohol lithium(EVOH-Li) and thermoplastic polyurethane (TPU) were used as the raw materials. High voltage electrospinning was used to spin two needles simultaneously. The EVOH-Li-TPU co-spinning separators for lithium ion batteries were prepared. The EVOH-Li has free de-intercalation lithium ions. The ionic conductivity of battery separator is increased. The TPU has good mechanical properties and toughness. The puncture resistance of lithium ion battery separator is increased, and its security is improved. The morphology, mechanical properties, liquid absorption, porosity, thermal properties and electrochemical properties of the EVOH-Li-TPU co-spinning separators were studied, and compared with EVOH-Li and TPU mono-spun membranes. The results show that the tensile strength and elongation at break of the EVOH-Li-TPU co-spinning separator reach to 6.09 MPa and 79.26%, the porosity and liquid absorption reach to 84% and 321%, the ionic conductivity at room temperature is 4.41×10^{-4} S/cm, the interfacial impedance is reduced compared with the EVOH-Li and TPU mono-spun membranes, and the electrochemical window is 5.0 V. Comparing with EVOH-Li and TPU single spinning, the properties of EVOH-Li-TPU co-spinning separators is improved.
Keywords: electrospinning co-spinning; polyvinyl-vinyl alcohol lithium; thermoplastic polyurethane; separator; lithium ion battery

收稿日期: 2019-06-10; 录用日期: 2019-08-22; 网络出版时间: 2019-09-25 09:50:14
网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190924.001>
基金项目: 国家自然科学基金 (51603075)
通信作者: 巩桂芬, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为高压静电纺丝技术、聚合物电池隔膜 E-mail: ggf-hust@163.com

引用格式: 巩桂芬, 曹景飞, 邹明贵. 共纺聚乙烯-乙烯醇锂-热塑性聚氨酯锂离子电池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 Minggui. Thermodynamic and electrochemical properties of co-spun polyvinyl-vinyl alcohol lithium-thermoplastic polyurethane lithium ion battery separator[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(5): 1063-1069(in Chinese).

随着移动电子设备的不断更新和新能源的迅速发展,为其提供动力的锂离子电池也越来越受到重视^[1-3]。锂离子电池主要由正极、负极、隔膜和电解液四部分组成,其中隔膜作为锂离子电池的重要组成部分,主要作用为隔离正负极,防止正负极相互接触导致短路,同时允许锂离子自由通过^[4]。现已商业化的隔膜主要由聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)拉伸制得,具有良好的力学性能和化学稳定性,但存在吸液率低、浸润性差、离子电导率低、安全性差等缺点,限制了锂离子电池的发展^[5-7]。因此,隔膜的改进对高性能锂离子电池的发展有着很大推进作用。

高压静电纺丝技术是制备锂离子电池隔膜的一种有效方法^[8-9],目前研究者运用静电纺丝制备隔膜的基体主要有聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺(PI)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等^[10-13]。Gong等^[14]制备出具有优异热关闭性能和热尺寸稳定性的同轴聚(二氮杂萘酮醚砜酮)/聚偏氟乙烯(PPEsk/PVDF)隔膜,表现出了更大的孔隙率、更高的电解液润湿性和离子导电性。Li等^[15]通过静电纺丝制备的PAN/PI复合隔膜,具有良好的热稳定性和力学性能、高的离子电导率(1.88×10^{-3} S/cm)和优异的循环性能。Cai等^[16]采用并列静电纺丝法制备了并列双组分TPU/PI聚合物电解质,对称TPU和PI共同出现在一根纤维丝上,结合了高热稳定性PI和良好力学强度TPU的优点,TPU/PI复合隔膜具有高的吸液率(665%)和优异的离子电导率(5.06×10^{-3} S/cm)。由以上研究者的研究可知,复合隔膜采用多种聚合物制备,可利用多种材料的优异性能来得到综合性能最佳的锂离子电池隔膜。

聚乙烯-乙烯醇锂(EVOH-Li)是一种聚乙烯-乙烯醇改性后的离子聚合物,其中含有可以自由脱嵌的锂离子,因此可以提高锂离子电池隔膜离子电导率^[17]。热塑性聚氨酯(TPU)是一种柔性嵌段聚合物,有软段和硬段,软段可以络合锂离子,硬段支撑隔膜框架,TPU具有很好的韧性,能够极大增强隔膜的抗拉伸性能,从而提高隔膜的抗穿刺能力,减少锂枝晶穿刺导致的电池短路,提高电池隔膜的安全性能^[18]。

目前,聚合物静电纺丝共纺方法主要有以下几种:(1)混纺,将两种不同性能的聚合物混溶到一起进行纺丝,这种方法可以综合两种聚合物的优点,进而得到性能较高的隔膜,但聚合物及其溶剂的选择有很大限制;(2)交替纺,将两种聚合物交替纺制到收集滚筒上,这种方法突破了聚合物和溶剂的限

制,但此方法制得的多层复合隔膜具有一个明显缺点,即层与层之间的黏结性差,易出现分层现象,且隔膜较厚,对电化学性能也会有较大影响;(3)共纺,即将两种聚合物分别配成纺丝液,在两个推进器中同时纺到滚筒收集器上,共纺可以综合利用两种聚合物的优点,且对聚合物和溶剂的选择没有限制,复合隔膜的制备更加方便,同时两种聚合物的缠结使其仅具有物理交联,保持了两种聚合物纤维化学结构的稳定。

本文采用EVOH-Li和TPU两种聚合物,通过双针头共纺技术制备EVOH-Li-TPU锂离子电池隔膜,并探究了其力学性能及电化学性能等。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

乙烯-乙醇共聚物(EVOH),工业纯,日本可乐丽公司;叔丁醇锂,化学纯,上海欧金实业有限公司;1,3-丙烷磺酸内脂(1,3-PS),化学纯,湖北和昌化工有限公司;热塑性聚氨酯(TPU),牌号1190A,聚醚型,熔点为160℃,烟台万华公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),化学纯,上海金山经纬化工有限公司。

1.2 聚乙烯-乙醇锂(EVOH-Li)的制备

称取10 g EVOH在60℃水浴下溶于60 mL DMAc中;另将5.72 g叔丁醇锂在60℃水浴下溶于60 mL DMAc中,随后加入8.72 g 1,3-PS,分别搅拌反应3 h后,将叔丁醇锂溶液倒入EVOH溶液中,继续搅拌反应3 h。随后缓慢倒入400 mL去离子水中,清洗得到淡黄色固体,将其50℃烘干24 h即可得到EVOH-Li固体。

1.3 EVOH-Li-TPU共纺膜的制备

将制备好的EVOH-Li与DMAc按质量比为5:15配成25wt% EVOH-Li纺丝液,将TPU和DMF按质量比为3:7配成30wt% TPU纺丝液。将配置好的两种溶液分别倒入两个针管中,固定在推进器上。纺丝工艺参数设置为:静电电压为20.25 kV,推进速率为1.58 mL/h,滚筒收集速度为200 r/min,喷嘴到收集滚筒之间的距离为18 cm,隔膜厚度控制在20~40 μm。

1.4 测试与表征

采用AVATAR370型FTIR对隔膜进行化学组成分析,测试范围为500~4 000 cm⁻¹。

采用SEM(SIRION 200,荷兰飞利浦公司)对隔膜表面进行微观形貌分析,测试电压为5 kV,放大

倍数为 20 000 倍。

按照 GB/T 36363—2018^[19] 测试隔膜的孔隙率、吸液率、热收缩和力学性能等。将隔膜裁成 2 cm×2 cm 大小,测量隔膜厚度并计算其体积,称重后放入正丁醇中,在室温下浸泡 2 h 后取出,然后夹在滤纸中用 100 g 砝码压 10 s 吸去多余正丁醇并称重,隔膜孔隙率 φ 计算如下:

$$\varphi = \frac{M_2 - M_1}{\rho_b \times V} \times 100\% \tag{1}$$

式中: M_1 —浸泡前隔膜的质量; M_2 —浸泡后隔膜的质量; ρ_b —正丁醇的密度; V —浸泡前隔膜的体积。

将隔膜裁成 2 cm×2 cm 大小,称重后放入电解液中浸泡 2 h 后取出,然后夹在滤纸中用 100 g 砝码压 10 s 吸去多余电解液并称重,隔膜吸液率 η 计算如下:

$$\eta = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\% \tag{2}$$

将隔膜裁成直径为 16 mm 的圆片,在四种不同温度下 (120℃、135℃、145℃、165℃) 热处理 2 h,随后对热收缩前后隔膜进行对比,并通过 SEM 观察其微观形貌。

采用万能拉伸试验机 (ACS-J, 日本岛津公司) 测试隔膜的拉伸性能,试样尺寸为 120 mm×10 mm,有效长度设计为 100 mm,拉伸速度为 20 mm/min。

采用电化学工作站 (BMP3, 德国比奥公司)、CR2032 型电池组件组装不锈钢片/隔膜/不锈钢片体系及交流阻抗法测定隔膜的本体电阻,测试频率为 1~10⁵ Hz,隔膜离子电导率 σ 计算如下:

$$\sigma = \frac{d}{RS} \tag{3}$$

式中: d 为隔膜厚度; R 为隔膜的电阻; S 为隔膜面积。

采用 CR2032 型电池组件组装锂片/隔膜/锂片体系及交流阻抗法测定隔膜的界面电阻;采用不锈钢片/隔膜/锂片体系及阳极线性伏安扫描法测定隔膜的电化学稳定窗口,线性伏安扫描电位范围为 3~6 V,扫描速率为 0.001 V/s。

2 结果与讨论

2.1 EVOH-Li-TPU 共纺膜的微观结构

图 1 为 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜和 EVOH-Li-TPU 共纺膜的 FTIR 图谱。可以看出, EVOH-Li 在 3 322 cm⁻¹ 处有较宽的—OH 伸缩振动峰, 2 930 cm⁻¹ 处为较强的—CH₂—对称伸缩振动峰, 2 851 cm⁻¹ 处

为—CH₂—非对称伸缩振动峰, 1 421 cm⁻¹ 为较弱的—CH₂—非弯曲振动峰, 以上均为 EVOH-Li 主要官能团的红外吸收峰; TPU 在 1 076 cm⁻¹ 处为 C—O—C 对称振动峰, 1 221 cm⁻¹ 处为 C—O—C 非对称振动峰, 3 324 cm⁻¹、1 528 cm⁻¹、816 cm⁻¹ 处为 N—H 的伸缩振动峰, 1 728 cm⁻¹、1 699 cm⁻¹ 处为 C=O 伸缩振动峰, 以上均为 TPU 主要官能团的红外吸收峰。通过 EVOH-Li 和 TPU 单纺膜与 EVOH-Li-TPU 共纺膜的 FTIR 图谱对比可以看出, EVOH-Li-TPU 共纺膜存在两种聚合物的官能团吸收峰, 说明共纺膜中存在两种聚合物, 但其中并没有新的官能团出现, 由此可判定 EVOH-Li-TPU 共纺膜中的两种聚合物没有产生化学反应, 而是两种纤维丝之间的物理搭接。

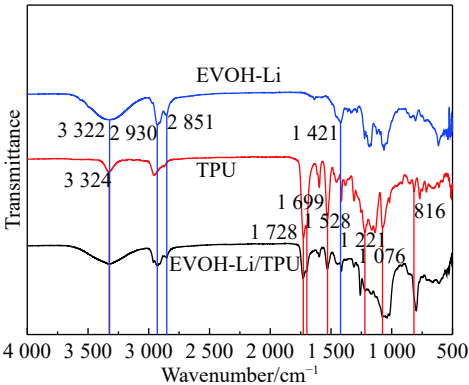


图 1 聚乙烯-乙烯醇锂 (EVOH-Li) 隔膜、热塑性聚氨酯 (TPU) 隔膜和 EVOH-Li-TPU 共纺膜的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of polyvinyl-vinyl alcohol lithium(EVOH-Li) separators, thermoplastic polyurethane(TPU) separators and EVOH-Li-TPU co-spinning separators

2.2 EVOH-Li-TPU 共纺膜的微观形貌

图 2 为 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜和 EVOH-Li-TPU 共纺膜的 SEM 图像。可见, EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜和 EVOH-Li-TPU 共纺膜均具有典型的三维空间网状结构。由图 2(a) 可见, EVOH-Li 隔膜纤维丝直径在 0.2~0.5 μm 之间、孔隙较为均匀; 由图 2(b) 可见, TPU 隔膜纤维丝直径在 1~2 μm 之间, 并有少量细丝, 孔隙较大, 且纤维过于粗大; 由图 2(c) 可见, EVOH-Li-TPU 共纺膜纤维丝直径在 0.2~0.5 μm 之间, 且可以明显看出 EVOH-Li 和 TPU 两种纤维丝的相互搭接交联, 孔隙大小在两种单纺膜之间, 说明 EVOH-Li 和 TPU 两种聚合物的共纺相互影响, 相互缠结增加了隔膜纤维丝之间的搭接点, 结构更加致密, 从而提高了 EVOH-Li-TPU 共纺膜的力学性能。

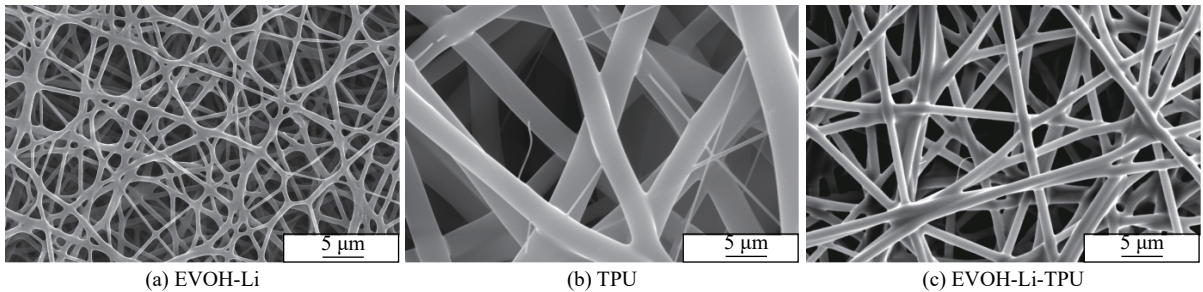


图2 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜和 EVOH-Li-TPU 共纺膜的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of EVOH-Li separators, TPU separators and EVOH-Li-TPU co-spinning separators

2.3 EVOH-Li-TPU 共纺膜的热稳定性

图 3 为不同温度热处理后的 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的对比。由图 3(b)和图 3(c) 可以看到, EVOH-Li 隔膜和 EVOH-Li-TPU 共纺膜在 135℃ 以下均无收缩现象, 但 TPU 均有所收缩; 由图 3(d) 可以看出, 150℃ 热处理后, EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜三种隔膜均明显收缩; 由图 3(e) 可以看出, 165℃ 热处理后, 只有 TPU 隔膜无明显变色且收缩最小, EVOH-Li 隔膜和 EVOH-Li-TPU 共纺膜均完全热熔。

图 4 为不同温度处理后 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的 SEM 图像。由图 4(a) 可以看出, 120℃ 热处理后的 EVOH-Li 隔膜结构热熔现象明显, 孔隙减少, 由此可推断 EVOH-Li 隔膜的吸液率会明显下降, 从而影响隔膜的电化学性能; 由图 4(b) 可以看到, 120℃ 处理后的 TPU 隔膜有轻微的热熔现象; 由图 4(c) 可以看出, 120℃ 热处理后的 EVOH-Li-TPU 共纺膜的显微结构无明显变化。产生以上现象的原因是: TPU 隔膜在 120℃ 时开始软化, 是由于单纺膜纤维丝较粗, 温度高时易产生黏结现象, 而 EVOH-Li-TPU 共纺膜中两种聚合物纤维

丝较细, 单位体积内 TPU 含量增加, 进一步增加了 EVOH-Li-TPU 共纺膜的热稳定性。由图 4(d) 可以看出, 150℃ 热处理后的 EVOH-Li 隔膜热熔现象明显, 孔隙几乎被完全堵死, 无明显丝状结构, 空间三维结构塌陷; 由图 4(e) 可以看到, TPU 隔膜在 150℃ 热处理后有部分热熔现象, 纤维丝收缩弯曲, 但仍有丝状结构, 三维空间网状结构明显; 由图 4(f) 可以看到, EVOH-Li-TPU 共纺膜在 150℃ 处理后有明显热熔现象, 部分孔隙被堵死, 但仍有部分孔隙, 存在三维空间结构。

由图 3 和图 4 综合可知, EVOH-Li-TPU 共纺复合隔膜在 120℃ 热处理后纤维结构无明显变化, 且无收缩现象, 满足锂离子电池的正常使用。EVOH-Li-TPU 共纺复合隔膜良好的热稳定性可以增加锂离子电池的安全性能, 防止高温环境下隔膜的热收缩, 避免正负极相互接触短路, 降低电池燃烧和爆炸等安全事故发生的概率。

2.4 EVOH-Li-TPU 共纺膜的力学性能

图 5 为 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的应力-应变曲线。可知, EVOH-Li 隔膜的拉伸强度为 2.76 MPa, 断裂伸长率为 42.13%; TPU 隔

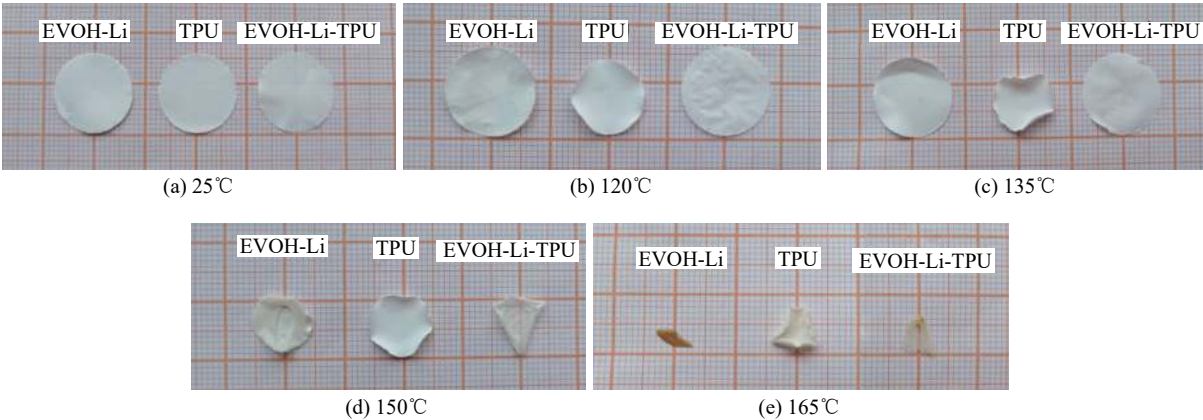


图3 不同温度热处理后的 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的对比

Fig.3 Comparison of EVOH-Li separators, TPU separators and EVOH-Li-TPU co-spinning separators after heat treatment at different temperatures

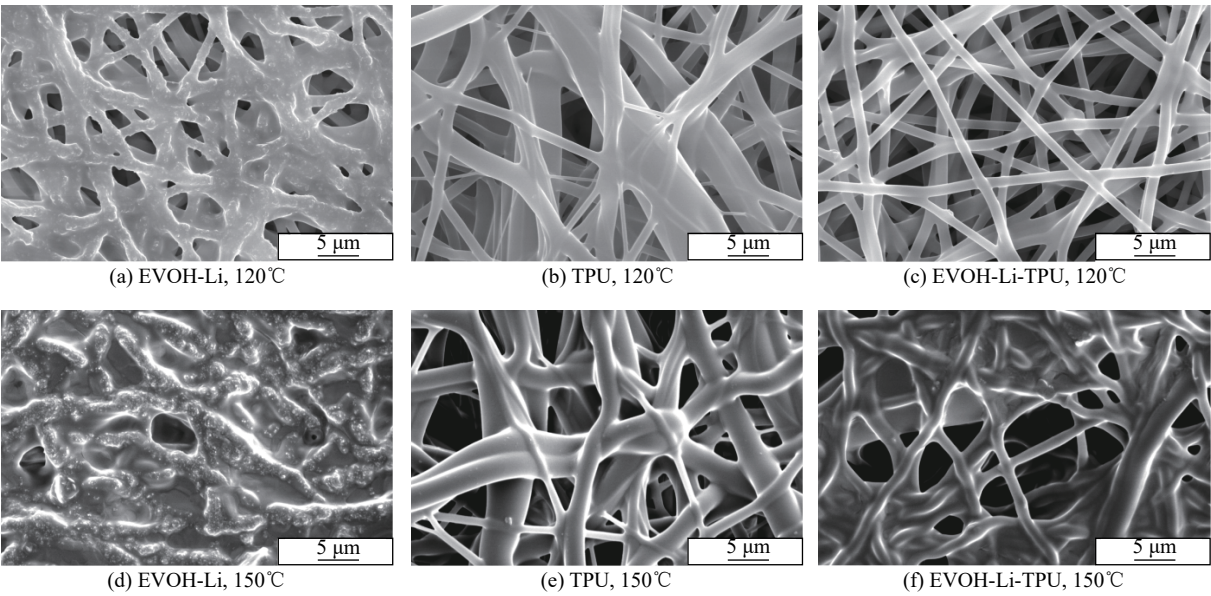


图 4 不同温度处理后 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of EVOH-Li separators, TPU separators and EVOH-Li-TPU co-spinning separators after heat treatment at different temperatures

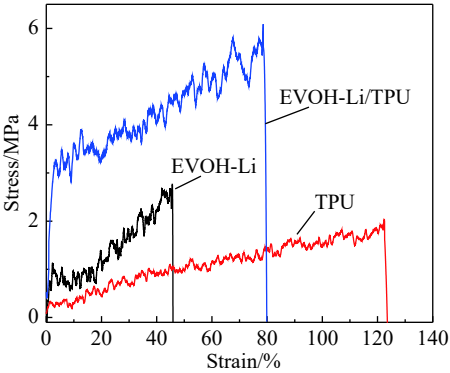


图 5 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of EVOH-Li separators, TPU separators and EVOH-Li-TPU co-spinning separators

膜的拉伸强度为 2.03 MPa，断裂伸长率为 122.61%；EVOH-Li-TPU 共纺膜的拉伸强度为 6.09 MPa，断裂伸长率为 79.26%。可以看出，在电纺过程中 EVOH-Li 和 TPU 两种纤维相互搭接，相互交联，产生协同增效作用，使 EVOH-Li-TPU 共纺膜拉伸强度远大于 EVOH-Li 和 TPU 两种隔膜，同时高的断裂伸长率使 EVOH-Li-TPU 共纺膜不易被锂枝晶刺穿，提高了电池的安全性能，同时共纺复合隔膜力学性能的增加能够使电池组装简化。

2.5 EVOH-Li-TPU 共纺膜的孔隙率和吸液率

表 1 为 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的孔隙率和吸液率。可以看出，EVOH-Li-TPU 共纺膜的孔隙率和吸液率分别为 84% 和 321%，

相比 EVOH-Li 和 TPU 两种单纺膜均有所提升，EVOH-Li-TPU 共纺膜孔隙率的增加是由于 EVOH-Li 和 TPU 两种纤维丝相互影响，使共纺复合隔膜的孔隙率更大，空间结构更加立体；EVOH-Li-TPU 共纺膜吸液率的增加一部分原因是其孔隙率的增加，使共纺复合隔膜能够储存更多电解液，另一部分原因是由于 TPU 中的聚醚软段能够吸收电解液，增加了共纺复合隔膜的吸液率^[20]。EVOH-Li-TPU 共纺膜孔隙率和吸液率的增加使其能够吸收更多的电解液，从而提高共纺复合隔膜的电化学性能。

表 1 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的孔隙率和吸液率

Table 1 Porosity and electrolyte uptake of EVOH-Li separators, TPU separators and EVOH-Li-TPU co-spinning separators		
	Porosity/%	Electrolyte uptake/%
EVOH-Li	68	244
TPU	70	265
EVOH-Li-TPU	84	321

2.6 EVOH-Li-TPU 共纺膜的电化学性能

图 6 为 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的交流阻抗图谱。图中曲线与 X 轴交点即为隔膜内阻，由此可以得出 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜和 EVOH-Li-TPU 共纺膜的内阻 R，再通过式 (3) 计算出其离子电导率分别为 1.97×10⁻⁴ S/cm、3.52×10⁻⁴ S/cm、4.41×10⁻⁴ S/cm。可知，EVOH-Li-TPU 共

纺膜的离子电导率最高，较 EVOH-Li 单纺膜增加了一倍多，共纺复合隔膜离子电导率增加的因素主要为：(1) 隔膜的微孔结构对锂离子的迁移有很重要影响，EVOH-Li-TPU 共纺膜的微孔分布均匀，孔隙率也高于 EVOH-Li 和 TPU 两种单纺膜，均匀的孔径分布和高的孔隙率更加有利于锂离子的迁移；(2) 吸液率的增加能够使隔膜吸收更多电解液，电解液的增加更易于锂离子的扩散，从而降低 EVOH-Li-TPU 共纺膜的内阻，提高离子电导率^[21]。

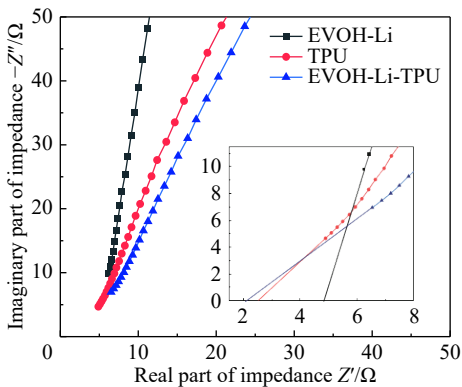


图 6 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的交流阻抗图谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of EVOH-Li separators, TPU separators and EVOH-Li-TPU co-spinning separators

图 7 为 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的界面阻抗图谱。图中圆弧拟合圆与 X 轴的交点之差即为界面阻抗，可以明显看出，EVOH-Li-TPU 共纺膜的界面阻抗远小于 EVOH-Li 和 TPU 两种单纺膜。原因是由于 EVOH-Li 和 TPU 两种聚合物的共纺使 EVOH-Li-TPU 共纺膜具有更高的孔隙率和吸液率，同时 EVOH-Li 和 TPU 两种聚合物与电解液均

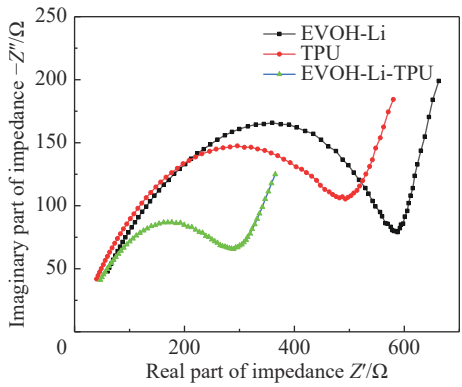


图 7 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的界面阻抗图谱

Fig. 7 Interfacial impedance spectra of EVOH-Li separators, TPU separators and EVOH-Li-TPU co-spinning separators

有较好的相容性，使 EVOH-Li-TPU 共纺膜的界面阻抗降低，减小电池充放电时的内部损耗，提高电池的使用时间。

图 8 为 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的电化学稳定窗口。图中斜率明显变化时的电压即为隔膜的分解电压。可以看出，EVOH-Li 隔膜的分解电压为 4.25 V，TPU 隔膜和 EVOH-Li-TPU 共纺膜的分解电压均为 5.0 V。可知，TPU 的加入提高了 EVOH-Li-TPU 共纺膜的电化学窗口，使电池在 5.0 V 电压下也能正常工作。EVOH-Li-TPU 共纺膜高的电化学稳定窗口说明，由于 TPU 刚性结构的引入，增加了共纺复合隔膜抵抗析氢的能力，苯环的引入稳固了电子，使共纺复合隔膜能够在高电压下稳定存在，从而增加了 EVOH-Li-TPU 共纺膜的电化学稳定性，提高了电池的电压适用范围。

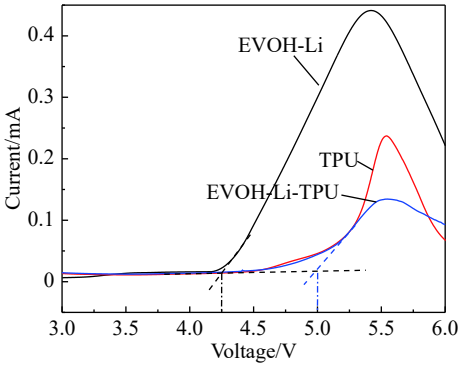


图 8 EVOH-Li 隔膜、TPU 隔膜及 EVOH-Li-TPU 共纺膜的电化学稳定窗口

Fig. 8 Electrochemical stability window of EVOH-Li separators, TPU separators and EVOH-Li-TPU co-spinning separators

3 结论

- (1) 利用可自由脱嵌锂离子的聚乙烯-乙醇锂 (EVOH-Li) 离子型聚合物和热塑性聚氨酯 (TPU) 为原料，进行双针头同时纺丝，得到的 EVOH-Li-TPU 共纺膜具有结构清晰的空间网状结构，孔隙率和吸液率分别增加到 84% 和 321%，适合锂离子的自由穿过。
- (2) EVOH-Li 和 TPU 共纺使 EVOH-Li-TPU 共纺膜的力学性能和抗穿刺能力增强，增加了共纺复合隔膜的安全性能。EVOH-Li-TPU 共纺膜拉伸强度和断裂伸长率分别达到 6.09 MPa 和 79.26%。
- (3) TPU 纤维的加入使 EVOH-Li-TPU 共纺膜的耐热性能有了显著提高，通过热处理后的微观形貌可以观察到，EVOH-Li 在 120℃ 热处理后明显结晶，而 EVOH-Li-TPU 共纺膜在 150℃ 时仍有明显三维结构，能够正常使用。

(4) EVOH-Li-TPU 共纺膜的离子电导率为 4.41×10^{-4} S/cm, 电化学窗口为 5.0 V, 界面阻抗明显降低。

参考文献:

[1] MANTHIRAM A. An outlook on lithium ion battery technology[J]. *ACS Central Science*, 2017, 3(10): 1063-1069.

[2] FRIEß B, SOCZKA-GUTH T, HOFBECK F, et al. Challenges in battery development basics and optimization strategy[J]. *ATZ Worldwide*, 2018, 120: 48-53.

[3] BLOMGREN G E. The development and future of lithium ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(1): 5019-5025.

[4] 杨文秀. 基于分形原理的静电纺丝技术研究和锂电池隔膜研发[D]. 天津: 天津工业大学, 2016.

YANG Wenxiu. Research on electrospinning technology based on fractal principle and development of lithium battery separator[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2016(in Chinese).

[5] 刘宏宇, 徐军, 郭宝华, 等. 二氧化硅/聚乙烯醇多孔层对锂离子电池用聚丙烯隔膜性能的影响[J]. *高分子学报*, 2015(11): 1307-1312.

LIU Hongyu, XU Jun, GUO Baohua, et al. Effect of silica/polyvinyl alcohol porous layers on performance of polypropylene separators for lithium-ion batteries[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(11): 1307-1312(in Chinese).

[6] NITTA N, WU F, LEE J, et al. Li-ion battery materials: present and future[J]. *Materialstoday*, 2015, 18(5): 252-264.

[7] FENG X, OUYANG M, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 246-267.

[8] AHMED F E, LALIA B S, HASHAIKEH R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications[J]. *Desalination*, 2015, 356: 15-30.

[9] WANG H, GAO H. A sandwich-like composite nonwoven separator for Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 215: 525-534.

[10] DING B, WANG X, YU J. Electrospinning: Nanofabrication and applications[M]. England: Matthew Dean, 2019.

[11] LUO K, ZHU G, ZHAO Y, et al. Enhanced cycling stability of Li-O₂ batteries by using a polyurethane/SiO₂/glass fiber nanocomposite separator[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(17): 7770-7776.

[12] SHEN X, LI C, SHI C, et al. Core-shell structured ceramic

nonwoven separators by atomic layer deposition for safe lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 165-173.

[13] ZHANG T, QU H, SUN K. Development of polydopamine coated electrospun PAN/PMMA nanofibrous membrane as composite separator for lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2019, 245: 10-13.

[14] GONG W, WEI S, RUAN S, et al. Electrospun coaxial PPESK/PVDF fibrous membranes with thermal shutdown property used for lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2019, 244: 126-129.

[15] LI L, LIU P, FU Q, 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.

[16] CAI M, ZHU J, YANG 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): 185-196.

[17] 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(in Chinese).

[18] LU Q W, MACOSKO C W. Comparing the compatibility of various functionalized polypropylenes with thermoplastic polyurethane (TPU)[J]. *Polymer*, 2004, 45(6): 1981-1991.

[19] 中国国家标准化管理委员会. 锂离子电池用聚烯烃隔膜: GB/T 36363—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

Standardization Administration of the People's Republic of China. Polyolefin separator for lithium-ion battery: GB/T 36363 —2018[S]. Beijing: China Standards Press, 2018(in Chinese).

[20] ZHAI Y Y, XIAO K, YU J Y, et al. Fabrication of hierarchical structured SiO₂/polyetherimide-polyurethane nanofibrous separators with high performance for lithium ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 154: 219-226.

[21] KIM K J, KWON Y K, YIM T, et al. Functional separator with lower resistance toward lithium ion transport for enhancing the electrochemical performance of lithium ion batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 71: 228-233.