

王润玉, 林秀仪, 章伟伟, 等. 羧甲基纤维素钠/聚丙烯酸气凝胶钠离子电池隔膜制备及性能表征 [J]. 华南农业大学学报, 2022, 43(1): 44-52.
WANG Runyu, LIN Xiuyi, ZHANG Weiwei, et al. Preparation and properties of aerogel sodium ion battery separator with carboxy methyl cellulose cross-linked polyacrylic acid[J]. Journal of South China Agricultural University, 2022, 43(1): 44-52.

羧甲基纤维素钠/聚丙烯酸气凝胶钠离子 电池隔膜制备及性能表征

王润玉, 林秀仪, 章伟伟, 胡传双

(华南农业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510642)

摘要:【目的】以羧甲基纤维素钠 (CMC) 和聚丙烯酸 (PAA) 为原料制备气凝胶型钠离子电池隔膜, 探究交联温度对其孔结构的影响, 实现隔膜的电化学性能超过玻璃纤维。【方法】用溶胶凝胶法结合冷冻干燥法制备 CMC-PAA 的气凝胶薄片, 辅以高温交联稳固其孔结构, 通过微观测试和力学性能表征探究了温度对其影响, 并与玻璃纤维对比其组装在钠离子半电池中的充放电比容量数据。【结果】随着交联温度的升高, 隔膜中 PAA 的羧基与 CMC 的羟基的交联度增加, 因此, 隔膜的孔径和孔隙率略有减小; 隔膜的断裂伸长率出现先增加后减小的现象。CMC:PAA 质量比为 1:1、交联温度为 130 °C 条件下制备的气凝胶型隔膜组装后, 钠离子电池在 25、50、100、250、500、1 000 和 25 mA/g 电流密度的充放电速率下, 充电比容量分别表现为 345.8、317.3、274.2、136.8、84.8、61.8 和 341.4 mA·h/g, 均优于在相同条件下的玻璃纤维 (279.0、233.1、190.5、105.9、69.6、49.4 和 275.1 mA·h/g)。130 °C-CMC-PAA 因其较小的电解液泄露率, 使其以 1.877 mS/cm 的离子电导率和 5.52 Ω 的电阻, 高于传统商用聚烯烃类隔膜表现出的电化学性能。【结论】以 CMC 和 PAA 这 2 种水溶性材料在 130 °C 下交联制备的电池隔膜的电化学性能超过玻璃纤维, 其在钠离子电池应用中具有良好的前景。

关键词: 羧甲基纤维素钠; 聚丙烯酸; 气凝胶; 钠离子电池隔膜

中图分类号: TM911; TQ433.32; TQ325.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2022)01-0044-09

Preparation and properties of aerogel sodium ion battery separator with carboxy methyl cellulose cross-linked polyacrylic acid

WANG Runyu, LIN Xiuyi, ZHANG Weiwei, HU Chuanshuang

(College of Material and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: 【Objective】The aerogel sodium ion battery separator with electrochemical performance exceeding that of glass fiber was prepared using carboxy methyl cellulose sodium (CMC) and polyacrylic acid (PAA) as raw materials, and the effect of cross-linking temperature on pore structure of the separator was explored to realize the electrochemistry performance exceeding that of glass fibre. 【Method】The sol-gel method and freeze-drying method were used to prepare CMC-PAA aerogel sheets, supplemented by high temperature cross-linking to stabilize the pore structure. The influence of temperature on the diaphragm was explored through

收稿日期: 2021-05-31 网络首发时间: 2021-11-17 16:11:15

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/44.1110.S.20211117.1109.002.html>

作者简介: 王润玉, 硕士研究生, 主要从事生物质复合材料的开发和功能化研究, E-mail: 328784755@qq.com; 通信作者: 章伟伟, 助理研究员, 主要从事生物质复合材料的开发和功能化研究, E-mail: zhangww@scau.edu.cn; 胡传双, 教授, 博士, 主要从事木质复合材料及家具工程方面的研究, E-mail: cshu@scau.edu.cn

基金项目: 广东省林业科技创新项目 (2020KJCX008, 2018KJCX035)

microscopic testing and mechanical performance characterization. The charge-discharge specific capacities of sodium ion half cell with separators of CMC-PAA and glass fibre were compared. 【Result】 With the increase of cross-linking temperature, the cross-linking degree of the carboxyl group of PAA and the hydroxyl group of CMC in the diaphragm increased. As a result, the pore size and porosity of the diaphragm slightly decreased; The elongation at break of the separator appeared to first increase and then to decrease. When the aerogel battery separator was prepared with a mass ratio of CMC : PAA=1 : 1 and a cross-linking temperature of 130 °C, the charge-discharge specific capacity of the sodium ion battery exhibited 345.8, 317.3, 274.2, 136.8, 84.8, 61.8 and 341.4 mA·h/g at charge-discharge rates of 25, 50, 100, 250, 500, 1 000 and 25 mA/g current densities, showing better properties than those of glass fibres (279.0, 233.1, 190.5, 105.9, 69.6, 49.4, and 275.1 mA·h/g) under the same conditions. 130 °C-CMC-PAA exhibited a much higher electrochemistry performance than conventional commercial polyolefin diaphragms due to its smaller electrolyte leakage rate, which resulted in an ionic conductivity of 1.877 mS/cm and a resistance of 5.52 Ω. 【Conclusion】 The application of battery separators made of two water-soluble materials of CMC and PAA under 130 °C cross-linking in sodium ion batteries has good potentials, having better electrochemistry performance than glass fiber.

Key words: Carboxy methyl cellulose sodium; Polyacrylic acid; Aerogel; Sodium ion battery separator

近年来随着 3C 产品对锂电池需求量的稳定增加, 以及新能源汽车市场规模逐步扩大和储能电池的需求扩大, 锂离子电池作为一种广泛使用的电化学储能器件在我国的生产规模逐渐增加^[1]。随着 5G 时代的到来, 对储能电池的需求不断提高, 电化学储能的市场需求占比不断上升。截至 2020 年底, 三大运营商 5G 投入相比 2019 年成倍提高。尽管锂离子电池有诸多优点, 但是全球的锂矿物储量有限且在地球上分布不均, 因此学术界和产业界都希望寻求一种新的可持续发展的替代产品或技术来满足全球日益增长的储能需求^[2]。钠作为与锂同一主族的元素, 具有与锂相似的物理和化学性质, 且钠离子电池的储能机理与锂离子电池相似。不仅如此, 钠具有更广泛、价格低廉、容易提取、安全性高等优点^[2]。因此, 近年来, 钠离子电池的受关注程度不亚于锂离子电池, 被认为是有望替代锂离子电池用于规模储能的下一代二次电池体系^[3]。

电池隔膜是钠离子电池的核心部件之一, 它不仅用于电池正负极之间的阻隔及避免正负极直接接触、阻挡电子通过, 而且能保证离子穿过^[4], 隔膜的结构以及孔隙表面和液体电解质之间的相互作用, 显著影响离子传输和电池的极化作用^[5]。

目前, 商业化的电池隔膜主要是基于聚烯烃材料, 此类材料在高温下会有严重的热收缩, 将直接导致正负极接触等一些危险情况的发生^[6], 且对钠离子电池常用的电解液溶剂的润湿性不好, 不利于电池的性能。玻璃纤维隔膜已被广泛用作可充电钠电池的隔膜^[7]。然而, 这种玻璃纤维膜的低机械内

聚力给大规模生产中的电池组装带来了额外的困难。此外, 玻璃纤维膜的过度孔隙率, 需要大量的电解液来填充孔隙空间, 且与锂电池类似的情况——电解液的泄露和易燃易爆的问题依然存在^[6]。

纤维素是一种天然且产量大的环境友好型材料, 具有易加工、高耐热性、良好的化学稳定性、优异的润湿性等特点, 被学者们认为是可以代替聚烯烃类原料制备电池隔膜的材料^[8]。近年来, 纤维素基材料在电池领域广泛发展, 常用的制备方法有溶剂交换法、制孔剂制孔法、超临界干燥法、冷冻干燥法、静电纺丝等^[9-11]。许多学者制备出应用在锂离子电池中的高性能的纤维素基气凝胶电池隔膜^[12-13], 廖海洋^[14]利用羟乙基纤维素 (HEC) / 液体石蜡油 (LP) 乳液通过冰结晶诱导自组装法制备出多孔 HEC 气凝胶涂层来改性商业聚丙烯隔膜, 制备出具有高亲液率和具有高热尺寸稳定性的锂离子隔膜。近年来, 一些学者也开始研究其在钠离子电池中的应用。Casas 等^[7]通过非溶剂诱导相分离法合成了多孔羧甲基纤维素/羟乙基纤维素膜, 在钠离子电池中有较好的应用, 但其在简单循环中的循环稳定性不佳。因此, 探索制备高性能、低成本的纤维素基材料钠离子电池隔膜具有重要的研究意义。

羧甲基纤维素钠 (Carboxy methyl cellulose sodium, CMC) 为广泛使用的纤维素衍生物之一, 其分子中—COONa 阴离子基团和其较低的解离能的存在, 有利于钠离子在隔膜中的传输。羧甲基纤维素钠分子中有大量的—OH, 高温条件下会与水溶性的聚丙烯酸分子中的—COOH 发生化学交联, 从

而达到提高隔膜强度以及调控孔结构的效果。

因此,本文以羧甲基纤维素钠和聚丙烯酸(Polyacrylic acid, PAA)为原料制备了一种绿色环保的气凝胶型钠离子电池隔膜,并研究了最优制备条件下隔膜的结构与性能。

1 材料与方法

1.1 主要原料与试剂

羧甲基纤维素钠(黏度 600~1 000 mPa·s)、质量分数为 50% 的聚丙烯酸(平均相对分子质量为 3 000)水溶液、金属钠、海藻酸钠[黏度 (200±20) mPa·s]均购于上海阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇(分析纯)、正丁醇(分析纯),购于广州化学试剂厂;钠离子电解液(1 mol/L 高氯酸钠/碳酸乙烯酯/聚碳酸酯, NaClO₄/EC/PC)、硬碳(电池级),购于科路得;铜箔,购于泰州森诺材料科技有限公司;导电炭黑(分析纯),购于广东烛火新能源科技有限公司;GF/D 玻璃纤维,购于沃特曼(Whatman)公司。

1.2 主要仪器与设备

MS7-H550-S LED 数显磁力搅拌器,为大龙兴创实验仪器(北京)股份公司生产;YTLG-10A 冻干

机,为上海叶拓科技有限公司生产;CT3001A 型电池测试系统,为武汉蓝电电子股份有限公司生产;S-4800 冷场发射扫描电子显微镜,为 Hitachi 株式会社日立制作所生产;OCA20 光学接触角测量仪,为德国 Dataphysics 公司生产;Vertex 70 傅立叶变换红外光谱仪,为布鲁克公司生产;超级净化手套箱 Super 系列,为上海米开罗那机电技术有限公司生产;TG209F1 Libra™ 热重分析仪,为德国耐驰仪器制造有限公司生产。

1.3 试样制备

1.3.1 隔膜的制备 隔膜的制备流程如图 1 所示。将 2.00 g 的 CMC 溶解于 96 mL 的去离子水中,搅拌 20 min,滴加质量分数为 50% 的 PAA 水溶液 2.00 mL 后,再搅拌 20 min。将配制好的 CMC-PAA 水溶液超声脱气处理 30 min,室温静置凝胶 5 d。将 CMC-PAA 水凝胶薄片放入-20 °C 预冷冻,然后在-20 °C 条件下冷冻干燥 24 h,得到厚度为 1.2 mm 的 CMC-PAA 气凝胶薄片。最后,用空心冲将其切成直径 18 mm 的隔膜,分别在 105、130、140 和 150 °C 下交联 4 h,依次记为 105 °C-CMC-PAA、130 °C-CMC-PAA、140 °C-CMC-PAA 和 150 °C-CMC-PAA。

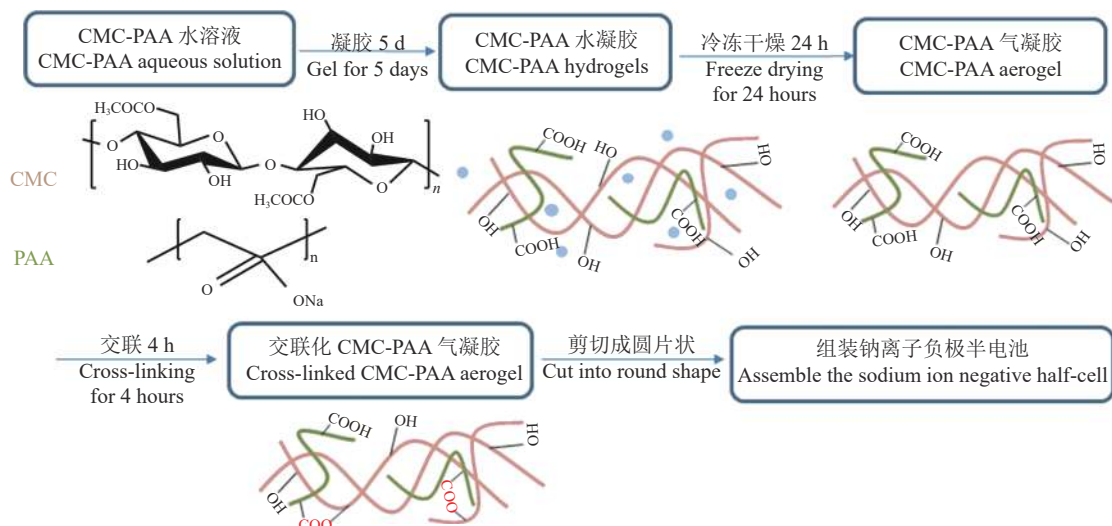


图 1 隔膜制备流程

Fig. 1 Separator preparation process

1.3.2 电池的组装 将硬碳、导电炭黑、海藻酸钠,按照 90:5:5 的质量比溶解在 200 mL 的去离子水中,充分研磨后均匀地涂布在铜箔上,置于 65 °C 的恒温干燥箱中干燥 12 h,裁成直径为 12 mm 的圆片作为负极^[15]。

在氩气氛围的干燥的手套箱中,以 1 mol/L 高氯酸钠(NaClO₄):碳酸乙烯酯(EC):聚碳酸酯(PC)体积比为 1:1:1 的混合溶剂为电解液,以金属

钠单质作为正极,分别以 105 °C-CMC-PAA、130 °C-CMC-PAA、140 °C-CMC-PAA 和 150 °C-CMC-PAA 作为电池隔膜组装成 CR2032 型的钠离子负极半电池。

1.4 测试与表征

采用接触角测量仪对电解液在隔膜表面的接触角进行测试。

采用热重分析仪对隔膜的热稳定性进行分析

测试。

采用蓝电电池测试系统测试隔膜的循环性能与倍率性能。

采用电化学工作站对测试体系为双离子阻塞电极和待测的滴加电解液的隔膜进行交流阻抗谱测试 (EIS), 其中离子阻塞电极使用的是不锈钢。通过式 (1) 对电导率进行计算:

$$\gamma = \frac{d}{RS}, \quad (1)$$

式中: γ 为离子电导率, $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$; R 为隔膜电阻, Ω ; S 为隔膜面积, cm^2 ; d 为隔膜厚度, cm 。每个试验设 3 组平行样。

采用万能力学试验机, 以 1 mm/min 的速度拉伸规格为 $12 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ 的试样, 测试隔膜的断裂伸长率。

采用傅里叶红外光谱 (FTIR) 对隔膜进行红外吸收光谱表征, 扫描的波数范围为 $4000 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用扫描电子显微镜 (SEM) 对隔膜表面和横截面的微观形貌进行观察。

采用吸液法对隔膜的吸液率进行测试^[15]。将隔膜放入手套箱中, 以 $\text{NaClO}_4/\text{EC}/\text{PC}$ 电解液为浸润液, 对浸液前后隔膜的质量进行测定, 吸液率计算公式如式 (2) 所示:

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: A 为隔膜的吸液率, %; m_0 、 m_1 为隔膜浸泡电解液前、后的质量, g 。每个试验设 3 组平行样。

采用正丁醇吸收法测量并计算隔膜的孔隙率,

计算公式如式 (3) 所示:

$$P = \frac{m_1 - m_0}{\rho V} \times 100\%, \quad (3)$$

式中: P 为隔膜的孔隙率, %; m_0 、 m_1 分别为隔膜浸泡正丁醇前、后的质量, g ; ρ 为正丁醇的密度, g/cm^3 ; V 为隔膜的体积, cm^3 。每个试验设 3 组平行样^[16]。

采用质量差法测试并计算在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 室温下隔膜的电解液流失率, 计算公式如式 (4) 所示:

$$S' = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\%, \quad (4)$$

式中: S' 为隔膜的电解液流失率, %; M_0 、 M_1 分别为隔膜在施加 200 g 重量前、后对电解液的吸收质量, g 。每个试验设 3 组平行样^[17]。

2 结果与分析

2.1 隔膜的润湿性与吸液率

采用接触角测量仪对电解液在隔膜表面的接触角进行测试 (图 2), 不同交联温度条件下制备的隔膜均能在 0.033 s 内快速吸收电解液溶剂 EC/PC。在手套箱中采用吸液法对隔膜的电解液吸液率进行测试, 不同交联温度条件下制备的隔膜吸液率均大于 900% 。这些结果表明, CMC/PAA 气凝胶对电解液溶液的润湿性出色, 有利于减少电池组装过程及电池组装后静置的时间, 还能避免因电解液与电池隔膜之间浸润性不好而使得隔膜与极片之间存有过多气泡或者电池漏液的现象^[12]。

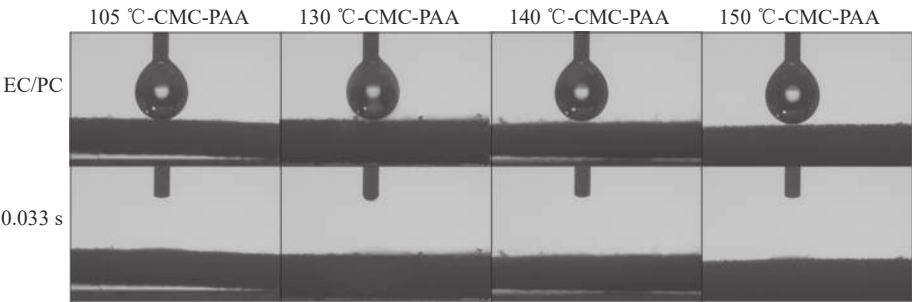


图 2 接触角测试

Fig. 2 Contact angle test

2.2 隔膜的热稳定性

CMC-PAA 气凝胶型隔膜的热重 (Thermogravimetric, TG) 分析曲线如图 3a 所示, 所有气凝胶的失重曲线呈现相似趋势。在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 之前质量快速下降是由于吸附水的脱除, 在 $100 \sim 155 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 质量基本保持稳定, $155 \sim 275 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 质量再次下降, 这主要是由于 PAA 中羧基会加速 CMC 的降

解。随着温度的继续升高, 失重速率在 $330 \text{ }^\circ\text{C}$ 达到峰值, 此时 PAA 和 CMC 都发生了强烈的降解作用。由图 3b 可以看出, 在 $322 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ -CMC-PAA、 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ -CMC-PAA 和 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ -CMC-PAA 差热重量 (Derivative thermogravimetric, DTG) 分析曲线的峰值均略高于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ -CMC-PAA 的 DTG 峰值。其可能原因是高温热处理使得 PAA 的羧基和 CMC

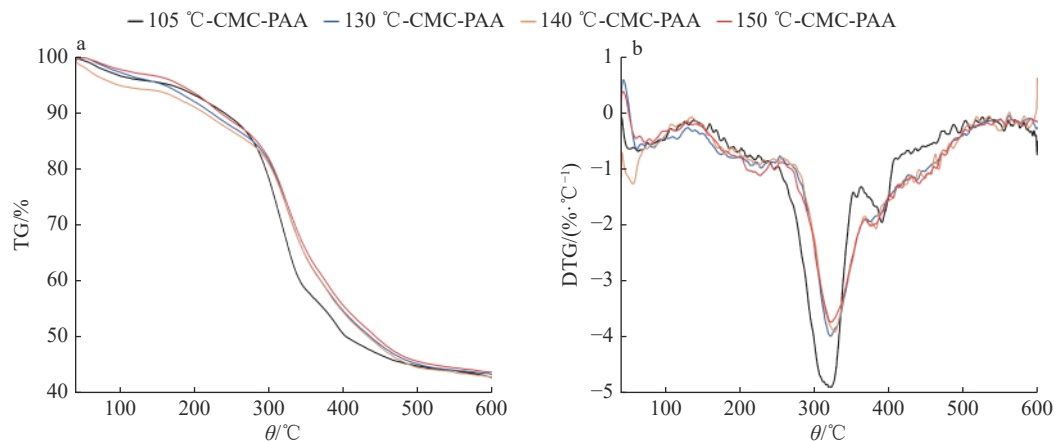


图 3 隔膜的热重 (TG) 和差热重量 (DTG) 分析曲线

Fig. 3 Thermogravimetric(TG) and differential thermogravimetric(DTG) analysis curves of the separator

的羟基发生脱水生成酯键,从而降低了 CMC-PAA 气凝胶体系中的羧基含量,因而热稳定性有所提高。

将 130 °C-CMC-PAA 气凝胶型隔膜裁剪成直径为 18 mm 的圆片,分别在 25 °C(室温)及 105、155 和 205 °C 静置 2 h,结果如图 4 所示。205 °C 的热处理使气凝胶薄片的颜色发黄,结合图 3a TG 的结果可知,气凝胶薄片在该温度下发生轻微降解,但隔膜的尺寸基本保持不变,表明 CMC-PAA 气凝胶型隔膜拥有良好的耐热收缩特性和较高的分解温度,因此,当电池处于较高温度时,该隔膜依然可以起到有效隔绝电池的正、负极的作用,并防止电池短路发生爆炸等危险情况的发生。

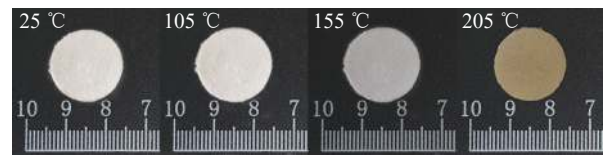


图 4 隔膜的热稳定性

Fig. 4 Thermal stability of the separator

2.3 电化学性能

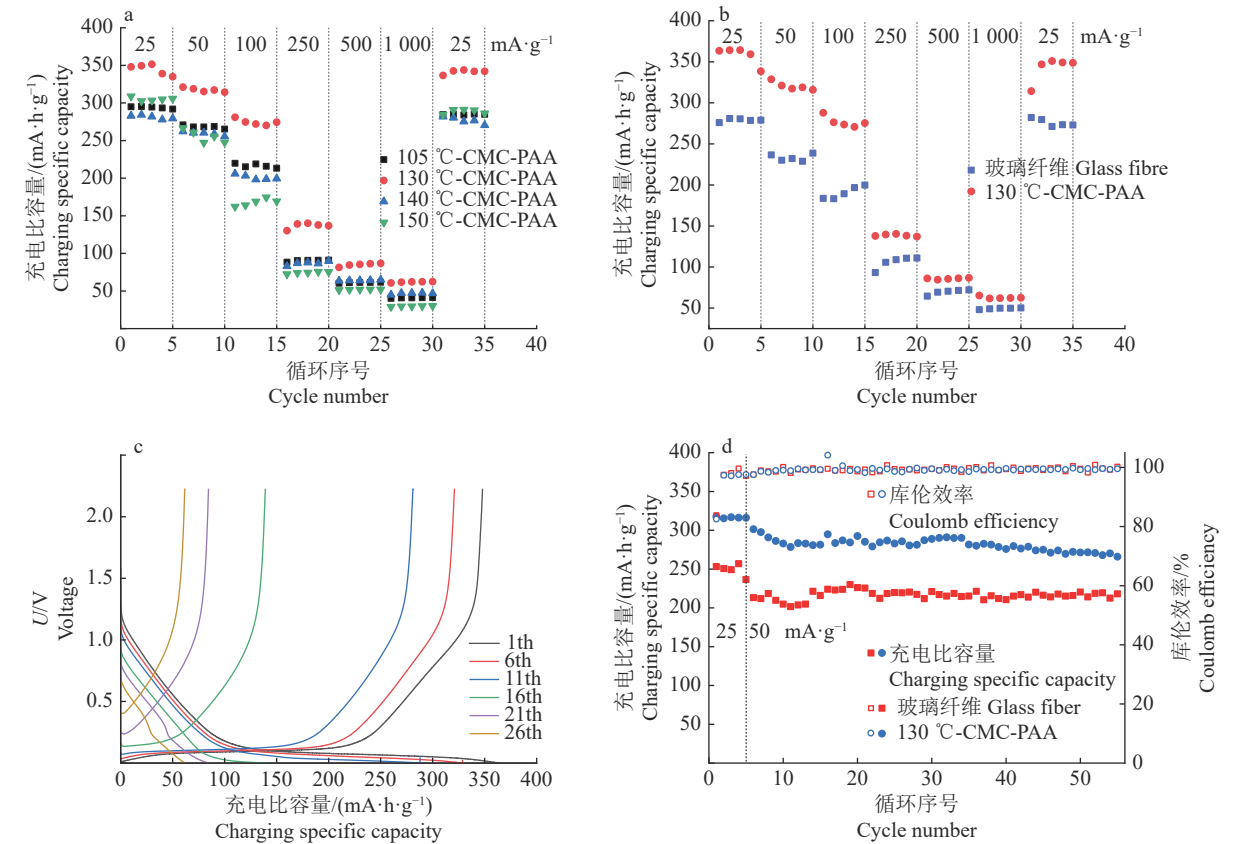
图 5a 展示了在 105、130、140 和 150 °C 交联温度下制备的 Na/硬碳半电池的倍率性能,结果表明,130 °C-CMC-PAA 隔膜表现出最高的充电比容量。图 5b 展示了与商品玻璃纤维隔膜相比,Na/硬碳半电池在一系列电流密度下进行的充放电循环。一般来说,电流密度越大,充放电速率越快,这对电极和电解液的导电性和离子扩散速度的要求就会更高,若达不到要求,电极将产生极化,故随着电流密度的增加,比容量会有所降低。在 25、50、100、250、500、1000 和 25 mA/g 的电流密度下,130 °C-CMC-PAA 隔膜的充电比容量分别表现为 345.8、317.3、274.2、136.8、84.8、61.8 和 341.4 mA·h/g,而在同样的电流密度条件下,玻璃纤维的充电比容量分别

为 279.0、233.1、190.5、105.9、69.6、49.4 和 275.1 mA·h/g。当从大电流 1000 mA/g 电流密度条件下的充放电速率回到 25 mA/g 电流密度条件下的充放电速率时,130 °C-CMC-PAA 隔膜的容量保持率(98.7%)略高于玻璃纤维隔膜的容量保持率(98.6%),不同电流密度的第一圈充放电循环如图 5c 所示。综上可知,使用 130 °C-CMC-PAA 隔膜的 Na/硬碳半电池具有良好的循环可逆性。

图 5d 展示了 130 °C-CMC-PAA 隔膜和玻璃纤维制备的 Na/硬碳半电池的循环稳定性对比。以 25 mA/g 电流密度下的充放电速率充放电 5 个循环,进行充放电活化,再让其在 50 mA/g 的充放电速率下进行 50 次充放电循环^[18]。经过 55 次充放电循环后,130 °C-CMC-PAA 隔膜的钠离子电池的充电比容量仍可达到 270.2 mA·h/g,占初始充电比容量的 92.5%,始终优于玻璃纤维隔膜制备的钠离子电池的充电比容量,且库伦效率一直保持在 100% 左右。

2.4 隔膜的离子电导率和电解液流失率

电化学阻抗谱是研究电化学界面过程的重要方法。用交流法测量带有电解液的隔膜的电化学阻抗谱图如图 6 所示。由高频区与实轴的交点计算出隔膜的电阻,通过式 (1) 进一步计算出离子电导率。105 °C-CMC-PAA、130 °C-CMC-PAA、140 °C-CMC-PAA、150 °C-CMC-PAA 隔膜和玻璃纤维的电阻和离子电导率如表 1 所示。由表 1 可以看出,本研究制备的 CMC-PAA 隔膜的离子电导率均低于玻璃纤维的离子电导率,且不同的交联温度对 CMC-PAA 隔膜的电阻和离子电导率有明显影响。与电化学性能相对应,离子电导率较高的 130 °C-CMC-PAA 和 150 °C-CMC-PAA 隔膜在低电流条件下的充放电比容量更高。



a: 不同交联温度条件的隔膜制备的半电池在 25、50、100、250、500 和 1 000 mA/g 条件下测定的充电倍率曲线; b: 130 °C-CMC-PAA 隔膜与玻璃纤维制备的半电池在 25、50、100、250、500 和 1 000 mA/g 条件下测定的充电倍率曲线; c: 130 °C-CMC-PAA 隔膜制备的半电池在 25、50、100、250、500 和 1 000 mA/g 条件下测定的充电倍率曲线中第 1、6、11、16、21、26 周的充放电曲线; d: 130 °C-CMC-PAA 隔膜制备的半电池在 25、50 mA/g 条件下测定的充电倍率曲线

a: The charge rate curves of the half cell prepared by separators under different cross-linking temperatures measured at 25, 50, 100, 250, 500 and 1 000 mA/g; b: The charge rate curves of the half cell prepared by 130 °C-CMC-PAA separator and glass fiber measured at 25, 50, 100, 250, 500 and 1 000 mA/g; c: The charge-discharge curves in the week 1, 6, 11, 16, 21, 26 in the charge rate curves of the half cell prepared by 130 °C-CMC-PAA separator measured at 25, 50, 100, 250, 500 and 1 000 mA/g; d: The charge rate curves of the half cell prepared by 130 °C-CMC-PAA separator measured at 25, 50 mA/g

图 5 不同隔膜制备的钠离子半电池在室温条件下的电化学性能测试

Fig. 5 Electrochemical performances of room-temperature sodium ion half cell with different separators

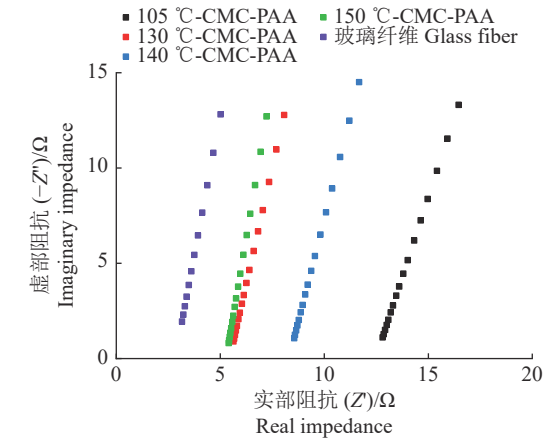


图 6 带有电解液的隔膜的电化学阻抗谱图

Fig. 6 Electrochemical impedance spectroscopy of separator with electrolyte

对比近年来各类改性得到的聚烯烃类材料、纤维素复合材料, 其钠离子电池隔膜的离子电导率(表 2)均低于 CMC-PAA 隔膜离子电导率(表 1), 因

表 1 隔膜的电阻与离子电导率

Table 1 Ionic conductivity and resistance of separators

隔膜种类 Types of separators	$R_{\text{隔膜}}/\Omega$ Resistance of separators	$\gamma/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$ Ionic conductivity
105 °C-CMC-PAA	12.48	1.079
130 °C-CMC-PAA	5.52	1.877
140 °C-CMC-PAA	10.40	1.143
150 °C-CMC-PAA	5.32	1.928
玻璃纤维 Glass fiber	2.70	6.596

此 CMC-PAA 具有独特的优势。

通过式 (4) 计算得到, 玻璃纤维的电解液流失率为 1.032%, 这与 Kim^[22] 的试验结果是相似的; 130 °C-CMC-PAA 和 150 °C-CMC-PAA 的电解液流失率分别为 0.42% 和 0.64%, 这解释了两者在离子电导率相似的情况下, 130 °C-CMC-PAA 表现出更好的电化学性能的原因。

表 2 各类隔膜的离子电导率

Table 2 Ionic conductivity of different separators

隔膜种类 Types of separators	$\gamma/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$ Ionic conductivity
纤维素-PAN- Al_2O_3 复合隔膜 Cellulose-PAN- Al_2O_3 composite separator	0.751 ^[19]
PMTFSiNa-接枝隔膜(接枝聚(1-[3(甲基丙烯酰氧基)丙基磺酰基]-1-(三氟甲磺酰基)亚胺钠))	0.462 ^[16]
PMTFSiNa-grafted separator (The grafted poly(1-[3(methacryloyloxy)propylsulfonyl]-1-(trifluoromethanesulfonyl)imide sodium))	
涂布有聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVdF-HFP 共聚物)与 ZrO_2 纳米颗粒的聚乙烯(PE)隔膜	0.70 ^[20]
A polymeric coating layer of polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVdF-HFP co-polymer) with ZrO_2 nanoparticles to a polyethylene (PE) separator	
聚乙烯 Polyethylene	0.10 ^[20]
无纺布/聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)/凝胶聚合物电解质	0.82 ^[21]
Commercial nonwovens/ Poly (Vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) /Gel polymer electrolytes	
西戈德 Celgard	0.16 ^[21]

2.5 隔膜的 FTIR 分析

CMC-PAA 隔膜的 FTIR 结果如图 7 所示。波数 3 650~3 200、2 817、1 605 和 1 422 cm^{-1} 等位置出现的吸收峰, 分别对应 CMC 中的 O—H 伸缩振动、CMC

和 PAA 中的 C—H 伸缩振动、CMC 和 PAA 中—COOH 和 —COONa 的 O=C—O—不对称拉伸和 O=C—O—的对称拉伸; 波数 1 743 和 1 270 cm^{-1} 对应酯键中的 C=O 和 C—O—C 的伸缩振动^[1,8,23]。

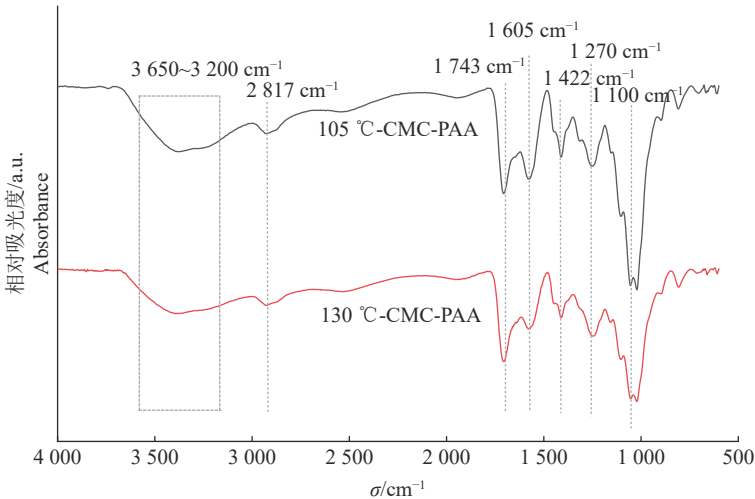


图 7 105 °C-CMC-PAA 和 130 °C-CMC-PAA 的 FTIR

Fig. 7 FTIR of 105 °C-CMC-PAA and 130 °C-CMC-PAA

通过对比 105 °C-CMC-PAA 和 130 °C-CMC-PAA 的 FTIR 可以看出, 随着交联温度的增加, 波数 3 650~3 200 cm^{-1} 处对应的 O—H 峰和 1 605、1 422 cm^{-1} 处对应的—COOH 的 O=C—O—峰有所降低, 这是由于温度的增高, 交联度增加, —OH 和 —COOH 减少所致。这证明了随着交联温度的增高, CMC 和 PAA 的交联度也会增加。

2.6 隔膜的断裂伸长率

断裂伸长率是指材料拉伸到断裂时的伸长率(应变率), 称为断裂伸长率, 用于表述材料能承受最大负荷时的伸长变形能力。对不同温度处理的

CMC-PAA 隔膜进行拉伸力学测试, 结果如表 3 所示。

表 3 隔膜的电阻断裂伸长率

Table 3 Elongation at break of resistance of separators

隔膜种类 Types of separators	断裂伸长率/% Elongation at break
105 °C-CMC-PAA	13.06
130 °C-CMC-PAA	16.35
140 °C-CMC-PAA	16.36
150 °C-CMC-PAA	12.70

2.7 隔膜微观形貌分析

如图 8 所示, CMC-PAA 气凝胶的微观结构为三维多孔网络结构, 这与冷冻干燥时的冰晶体积相关^[24]。从表面和横截面微观结构对比可知, 130 °C-CMC-PAA 的平均孔径略小于 105 °C-CMC-PAA 的, 可能原因是高温热处理气凝胶会使其宏观体积发生轻微收缩。进一步测定两者的孔隙率可知, 105 °C-CMC-PAA 的孔隙率为 78.93%, 130 °C-CMC-PAA 的孔隙率为 76.99%。

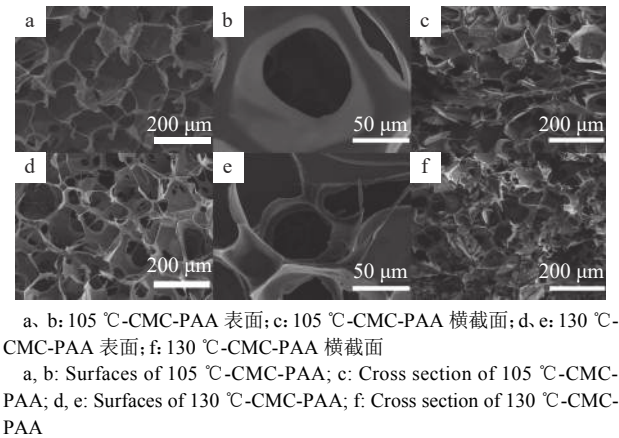


图 8 隔膜的 SEM 图
Fig. 8 SEM images of separators

3 讨论与结论

本文提出一种由羧甲基纤维素钠和聚丙烯酸 2 种环境友好型原料制备的气凝胶型隔膜, 该隔膜直接以水为溶剂, 通过改变制备过程中的交联温度控制隔膜的孔隙率以及孔隙结构, 并探究其对隔膜孔结构的影响以及对钠离子电池电化学性能的影响。

对 105、130、140 和 150 °C 温度下交联的 CMC-PAA 气凝胶型隔膜的测定结果显示, 130 °C 下交联的隔膜具有最佳的性能。在 25、50、100、250、500 和 1 000 mA/g 的电流密度下, 该隔膜充电放电的比容量均优于玻璃纤维, 在简单循环 55 圈后的充电比容量仍能达到初始状态的 92.5%。

基于电化学性能的差异, 对隔膜的离子电导率进行了测试, 虽然 130 °C-CMC-PAA 和 150 °C-CMC-PAA 隔膜的离子电导率分别为 1.877 和 1.928 mS/cm, 均小于玻璃纤维的离子电导率, 但与传统 Celgard 和其他改性聚烯烃类隔膜相比, 其离子电导率是具有优势的。130 °C-CMC-PAA 更低的电解液流失率是其电化学性能优于 150 °C-CMC-PAA 的原因之一; 与玻璃纤维相比, 更低的电解液流失率降低了液体电解质的泄漏和可能引发爆炸

的易燃性风险^[24]。通过 SEM 图可看出, 105 °C-CMC-PAA 和 130 °C-CMC-PAA 隔膜的孔径为 20~200 μm。这是由于在制备过程中选用冰箱-20 °C 预冷冻, 其降温的速度较液氮冷冻慢, 而冷冻温度直接决定冷却速率, 冷冻速度越慢, 冰晶生长速度越慢, 体积越大^[23]。与玻璃纤维的微观结构不同, 气凝胶蜂窝状的微观结构更加均匀, 一层层的 3D 立体结构可作为屏障防止杂质从电极渗透, 从而使电池有更好的稳定性^[22]。对其微观形貌和孔隙率进行对比可知, 交联温度升高, 孔径会减小, 孔隙率也会降低, Yu 等^[24]的试验也证明了这一点。同时这解释了离子电导率较高的 130 °C-CMC-PAA 和 150 °C-CMC-PAA 隔膜在低电流条件下的充放电比容量更高, 但在高电流条件下, 更高孔隙率的 130 °C-CMC-PAA 隔膜电化学性能优于 150 °C-CMC-PAA 隔膜的原因。虽然较高孔隙率的结构有利于电解液的吸附与流动, 使隔膜对电解液有较好的润湿性和吸液率。但是隔膜上的孔径也不能太大^[3]。孙仁谔^[25]利用 PAA 和聚氧乙烯 2 种高分子交联制备隔膜, 该膜具有分布均匀的蜂窝状的孔状结构, 并证明了这种分布集中、大小均匀的 3D 孔状、密集蜂窝状孔结构, 更加利于电解液的存储以及离子的传导^[26]。

通过对比 105 °C-CMC-PAA 和 130 °C-CMC-PAA 隔膜的 FTIR 可知, 交联度会因为交联温度的升高而有所上升, 高温热处理还会使 PAA 的羧基和 CMC 的羟基发生反应, 脱水生成酯键, 从而降低 CMC-PAA 气凝胶体系中的羧基含量, 大极性羧酸酯基团的存在也能提高热稳定性^[27]。因而 130 °C-CMC-PAA 隔膜的热稳定性有所提高, 使其在高温下拥有更加优于传统聚烯烃类材料的热稳定性。尹爱淑^[26]通过纳米纤维素化学交联聚丙烯酰胺制备出机械性能良好、恢复能力强的二元复合水凝胶, 证明了通过化学交联的弹性聚丙烯酰胺网络, 可以防止凝胶的永久性塑性变形聚。Surapolchai 等^[28]的研究证明, 与非相互作用微晶纤维素相比, 羧甲基纤维素的自缔合显著提高了气凝胶的机械性能。对隔膜进行拉伸力学测试, 随着温度的增高, 化学交联度增加, 130 °C-CMC-PAA 和 140 °C-CMC-PAA 隔膜表现出比 105 °C-CMC-PAA 隔膜更良好的力学性能; 但随着处理温度的进一步升高, 交联点增加, 分子链的柔性减小, 隔膜脆性增加, 导致 150 °C-CMC-PAA 的断裂伸长率低于 105 °C-CMC-PAA 隔膜。由此可见, 随着交联温度在一定范围内的提高, 隔膜的力学性能增强, 孔结构更加

坚固,减少在电池制备过程中隔膜孔结构坍塌的可能性,降低了电阻^[29]。未来可进一步探究 CMC-PAA 隔膜中 2 种组分比例对隔膜孔径大小的影响,以及隔膜中—COOH 含量对钠离子通过的影响,从而探究提高其在钠离子电池中应用的可能性。

参考文献:

- [1] 前瞻研究院. 中国电池产量规模逐年增加, 2020 年产量达到 188.5 亿只[EB/OL]. (2021-05-17)[2021-05-25]. <https://bg.qianzhan.com/trends/detail/506/210517-d9d16c27.html>.
- [2] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 256-271.
- [3] 张路鹏. 新型钠离子电池隔膜的制备及性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- [4] 曹诚英. 锂离子电池与钠离子电池隔膜研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- [5] 张鹏, 彭龙庆, 沈秀, 等. 锂离子电池功能隔膜的研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2021, 60(2): 208-218.
- [6] ZHOU D, TANG X, GUO X, et al. Polyolefin - based janus separator for rechargeable sodium batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(38): 16725-16734.
- [7] CASAS X, NIEDERBERGER M, LIZUNDIA E. A sodium-ion battery separator with reversible voltage response based on water-soluble cellulose derivatives[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(26): 29264-29274.
- [8] 冯利利, 于天水, 程东浩, 等. 钠电池失效研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2020, 50(12): 1801-1815.
- [9] 刘志宏, 柴敬超, 张建军, 等. 高性能纤维素基复合锂离子电池隔膜研究进展[J]. 高分子学报, 2015(11): 1246-1257.
- [10] LAVOINE N, BERGSTRÖM L. Nanocellulose-based foams and aerogels: Processing, properties, and applications[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2017, 5(31): 16105-16117.
- [11] LIN N, BRUZZESE C, DUFRESNE A. TEMPO-oxidized nanocellulose participating as crosslinking aid for alginate-based sponges[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4948-4959.
- [12] 时冉. 生物多糖纤维基锂离子电池隔膜的制备及其性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2017.
- [13] 胡江南. 基于醋酸纤维素的交联型锂离子电池隔膜制备与性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2020.
- [14] 廖海洋. 锂离子电池隔膜的制备与改性研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
- [15] 李志彬. 纽扣电池的制作、组装与测试分析[J]. 现代工业经济和信息化, 2019, 9(7): 19-20.
- [16] CHEN W, ZHANG L, LIU C, et al. Electrospun flexible cellulose acetate-based separators for sodium-ion batteries with ultralong cycle stability and excellent wettability: The role of interface chemical groups[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(28): 23883-23890.
- [17] 汤的雁, 苏晓倩, 刘浩杰. 锂电池隔膜测试方法评述[J]. *信息记录材料*, 2014, 15(2): 43-50.
- [18] 王其钰, 褚赓, 张杰男, 等. 锂离子扣式电池的组装, 充放电测量和数据分析[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(2): 327-344.
- [19] JO J H, JO C, QIU Z, et al. Nature-derived cellulose-based composite separator for sodium-ion batteries[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8(1): 153-153.
- [20] SUHARTO Y, LEE Y, YU J, et al. Microporous ceramic coated separators with superior wettability for enhancing the electrochemical performance of sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 376(2): 184-190.
- [21] ZHU Y, YANG Y, FU L, et al. A porous gel-type composite membrane reinforced by nonwoven: Promising polymer electrolyte with high performance for sodium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 224(1): 405-411.
- [22] KIM J I, CHOI Y, CHUNG K Y, et al. A structurable gel-polymer electrolyte for sodium ion batteries[J/OL]. *Advanced Functional Materials*. 2017, 27(34). [2021-04-24]. <https://doi.org/10.1002/adfm.1701768>.
- [23] 陈梅英, 陈永雪, 王文成, 等. 过冷度对冷冻浓缩过程冰晶生长的宏观研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2010, 32(5): 140-145.
- [24] YU M, HAN Y Y, LI J, et al. Three-dimensional porous carbon aerogels from sodium carboxymethyl cellulose/poly (vinyl alcohol) composite for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25(6): 1679-1689.
- [25] 孙仁谔. 聚丙烯酸/聚氧化乙烯(PAA/PEO)基聚合物电解质膜的制备和改性[D]. 合肥: 安徽大学, 2018.
- [26] 尹爱淑. 纤维素酰化交联及纳米复合增强水凝胶制备和性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2020.
- [27] 梁笑笑. 可溶聚酰亚胺基单离子凝胶聚合物电解质的制备及性能研究[D]. 吉林: 长春工业大学, 2021.
- [28] SURAPOLCHAI W, SCHIRALDI D A. The effects of physical and chemical interactions in the formation of cellulose aerogels[J]. *Polymer Bulletin*, 2010, 65(9): 951-960.
- [29] ARUNKUMAR R, VIJAYA KUMAR SAROJA A P, SUNDARA R. Barium titanate-based porous ceramic flexible membrane as a separator for room-temperature sodium-ion battery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(4): 3889-3896.

【责任编辑 李晓卉】