

# 静电纺丝法制备 PAN/PEO 聚合物电解质膜

王欣<sup>1</sup>, 王清清<sup>2</sup>, 魏取福<sup>2</sup>, 高大伟<sup>2</sup>, 高翼强<sup>1</sup>

(1. 河北科技大学 纺织服装学院, 石家庄 050031; 2. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 利用静电纺丝法制备了聚丙烯腈(PAN)/聚氧化乙烯(PEO)复合纳米纤维膜。利用原子力显微镜(AFM)、电子显微镜(SEM)分析了纤维的直径分布、整体形貌及单根纳米纤维的表面形貌;应用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析了 PAN/PAN/PEO、PEO 纳米纤维膜的化学组成;同时借助热重(TG)和液滴形状分析仪分析了 PEO 的加入对复合纤维膜热性能及润湿性能的影响。结果表明:在 PAN/PEO 比例为 5:5 时,纤维膜最有利于制备聚合物电解质膜。

**关键词:** 静电纺丝;聚丙烯腈;聚氧化乙烯;复合纳米纤维;聚合物电解质

中图分类号:TS143.2;TS102.54 文献标志码:A 文章编号:1671-024X(2010)05-0022-04

## PAN/PEO composite polymer electrolytes fabricated through electrospinning

WANG Xin<sup>1</sup>, WANG Qing-qing<sup>2</sup>, WEI Qu-fu<sup>2</sup>, GAO Da-wei<sup>2</sup>, GAO Yi-qiang<sup>1</sup>

(1. School of Textile and Clothing, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050031, China; 2. Key Laboratory of Eco-Textiles of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** PAN/PEO composite nanofibers membrane was fabricated via electrospinning. AFM and SEM were used to investigate the distribution and overall morphology of nanofiber membrane as well as the surface morphology of one specific nanofiber. FT-IR and TG as well as droplet shape analysis were employed to study the molecular structure, the heat resistance properties and wettability properties, respectively. The study shows that when the weight ratio of PAN/PEO is 5:5, the fabricated membrane is most favorable for polymer electrolytes.

**Key words:** electrospinning; PAN; PEO; composite nanofibers; polymer electrolytes

聚合物电解质的发展经历了固态聚合物电解质、凝胶聚合物电解质以及多孔性聚合物电解质过程<sup>[1]</sup>。近年来,静电纺聚合物纤维膜用于制备多孔聚合物电解质越来越多地受到重视<sup>[2-5]</sup>。设置合适的参数,静电纺丝技术可以制备微米甚至纳米级别的高孔隙率的纤维<sup>[6]</sup>。PAN 基电解质有一些特殊的性质,例如高离子电导率,良好的热稳定性和形貌,有利于电解液的吸收,与锂电极的相容性好<sup>[7]</sup>。PAN 基 GPE 的电化学稳定范围很宽,随着微观结构、界面性质及导电机理研究的深入,其室温电导率可达  $1 \times 10^{-3}$  S/cm<sup>[8]</sup>,符合实际应用的要求。PAN 分子链中不含氧原子,所含氮原子与锂离子的作用力较小,因而离子迁移数较大,可达 0.5,但其大分子链上含有强极性基团—CN,因此制得的聚合物膜与锂电极界面的钝化现象严重<sup>[9]</sup>。PEO 属

醚类化合物,其导电主要由非晶区的链段运动完成,本身对聚合物电解质盐有溶剂化作用,且与电极相容性好<sup>[10]</sup>。本文利用静电纺丝技术制备了 PAN/PEO 复合电解质膜。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及主要仪器

聚丙烯腈(PAN),分子质量 30~50 ku,美国诚信集团有限公司生产;聚氧化乙烯(PEO),国药化学试剂有限公司生产;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),国药化学试剂有限公司生产。

85-2A 恒温磁力加热搅拌器,金坛市金南仪器厂生产;NDJ-79 型旋转粘度计,上海路达仪器公司生

收稿日期:2010-07-23 基金项目:教育部博士点专项基金(20090093110004) 新世纪优秀人才计划(NCET-06-0485)

作者简介:王欣(1986—),女,硕士研究生。

通讯作者:魏取福(1963—),男,博士,教授,博士生导师。E-mail: qfwei@jiangnan.edu.cn

产 ;DDS-11A 型溶液电导率测试仪,上海兰科仪器有限公司生产 ;DCDA100F 型液滴形状分析仪,英国 Camtel 公司生产 ;CSPM4400 型原子力显微镜,中科院广州本原纳米仪器有限公司生产 ;S-4800 扫描电子显微镜,日本电子株式会社生产 ;FTIR-4000 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Perkin Elmer 公司生产 ;TGA/SDTA85/L 美国 TA 仪器公司生产。

## 1.2 溶液配制及纤维制备

PAN/PEO 混合溶液配置:室温下,将 PAN 与 PEO 溶于 DMF 中,磁力搅拌 24 h,配成质量分数为 8% 不同配比的均匀溶液。将 PAN/PEO 共混溶液在喷丝头到接收装置之间的距离为 20 cm,直流电压为 15 kV,接收距离为 20 cm,纺丝溶液喂给速率为 0.5 mL/h 的条件下进行静电纺丝,制备得到 PAN/PEO 复合纳米纤维膜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图 1 为纯 PAN、PAN/PEO 和 PEO 的红外光谱图。

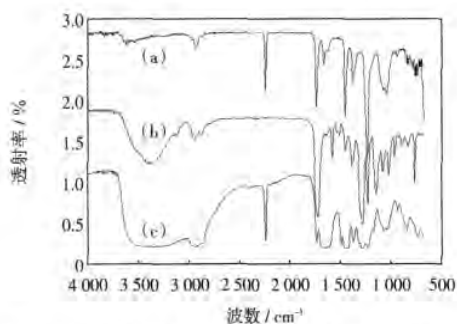


图 1 纯 PAN、PAN/PEO 和 PEO 的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of pure PAN, pure PEO, PAN/PEO

在图 1(a)中,特征谱带  $1\ 452\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 240\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 940\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于  $-\text{CH}_2$  弯曲振动、 $-\text{CN}$  伸缩振动、 $-\text{CH}$  伸缩振动, $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动,说明纤维膜中还残留有未挥发的 DMF。在曲线(b)中,特征谱带  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 940\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动、 $\text{C}-\text{C}$  骨架振动、 $-\text{CH}$  的伸缩振动。在  $3\ 750 \sim 3\ 125\ \text{cm}^{-1}$  之间的吸收峰很可能是 PEO 吸收了空气中的水蒸气,形成了分子间的氢键而引起的。在曲线(c)中,既出现了一  $\text{CN}$  基吸收峰,又出现了  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的吸收峰,说明共混纤维膜中同时有 PAN 与 PEO。但在  $3\ 750 \sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$  之间出现了强而宽的吸收峰,这可能是因为 PAN 中的 N 与 PEO 中的 H 形成了一  $\text{NH}$  配位键以及 PEO

吸潮形成了氢键。

### 2.2 形貌分析

图 2、图 3 分别为不同质量比的 PAN/PEO 复合纳米纤维的 SEM 及 AFM 表征。

利用 SEM 可以观察到局部纤维膜中所包含纤维

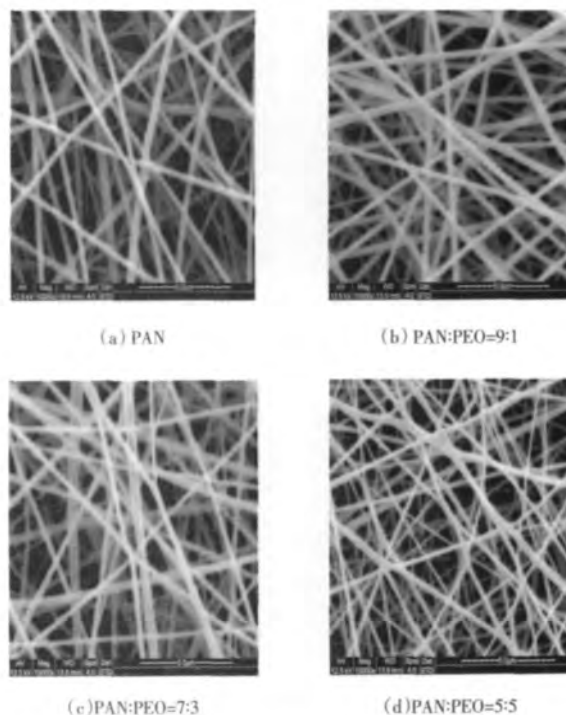


图 2 不同质量比的 PAN/PEO 复合纳米纤维的 SEM 表征  
Fig.2 SEM of PAN/PEO with different weight ratios

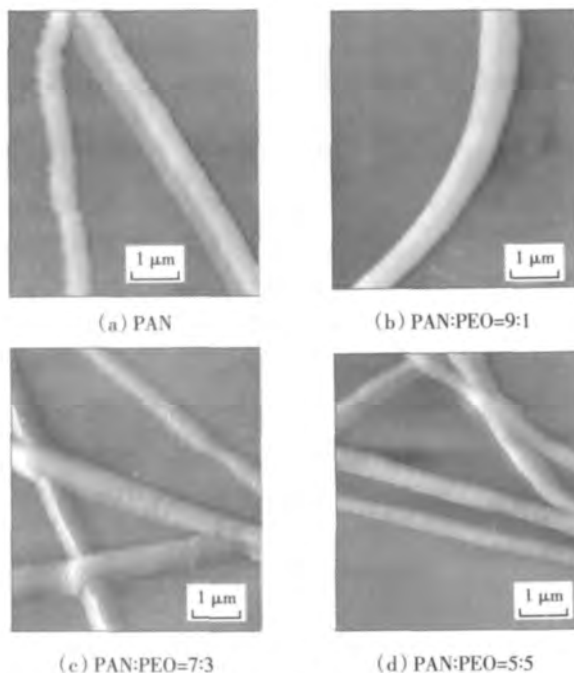


图 3 不同质量比的 PAN/PEO 复合纳米纤维的 AFM 表征  
Fig.3 AFM of PAN/PEO with different weight ratios

的直径分布及形貌. 而原子力显微镜是利用探针在样品表面螺旋转动时针尖所感应到的力的变化, 反映出样品表面的高低起伏, 从而观察到单根纤维表面微观形貌.

随着 PEO 比例的增加, 纤维直径逐渐减小, 且粗细变得不匀, 对于单根纤维而言, 纤维表面粗糙度增加. 这是因为随着 PEO 的增加, 溶液表面张力降低(见表 1), 静电力需要克服的阻力减小, 使得纤维受到更充分的牵伸, 从而使得纤维变细. 在 PAN:PEO = 7:3 以及 5:5 时, 纤维与纤维之间产生了黏连, 这可能是因为 PEO 亲水性好, 吸收了空气中的水分, 使得纤维相互黏合.

由原子力图可以发现, 在 PAN:PEO = 7:3 以及 5:5 时, 纤维表面产生了“竹节”状的结构, 这可能是因为 PAN、PEO 与溶剂的相容性不同, PAN 与 DMF 的相容性较 PEO 与 DMF 的相容性好, 从而在最初形成的纤维中形成了富溶剂相与富溶质相, 待纤维中的溶剂完全挥发后, 即形成了不平整的纤维表面. 这种形貌是有利于电解液的吸收的.

表 1 不同质量比的 PAN/PEO 的溶液性质  
Tab.1 Properties of solution of PAN/PEO with different weight ratio

测试项目	PAN : PEO			
	10 : 0	9 : 1	7 : 3	5 : 5
粘度/(mPa·s <sup>-1</sup> )	215	100	80	69
电导率/(μS·cm <sup>-1</sup> )	92.4	77.1	67.3	58.3
表面张力/(mN·m <sup>-1</sup> )	73.82	71.35	70.64	67.8

### 2.3 热重分析

图 4 为 PAN 与 PAN/PEO 为 7:3 复合纳米纤维的热重分析.

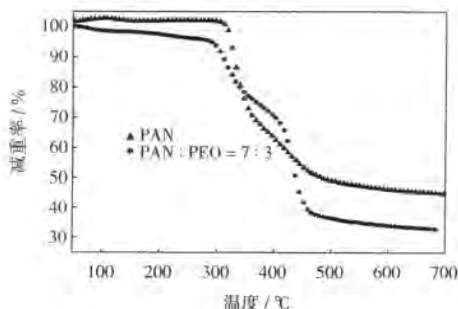


图 4 PAN 与 PAN/PEO 为 7:3 复合纳米纤维的热重分析  
Fig.4 TG of PAN and PAN/PEO with weight ratio as 7:3

由图 4 可见, PAN 的起始分解温度在 320 °C 左右, PAN/PEO 的起始分解温度在 300 °C 左右, 在 300

°C 之前的质量损失是纤维中所含水份的失去所致; 随裂解温度的升高 PAN 失重越来越明显, 这是由于分子内环化或分子间交联以及氧化、脱氢等反应生成 H<sub>2</sub>、HCN、CO、CO<sub>2</sub> 所致, 在 400 °C 时最大失重可达 39.41%, 400 °C 之后失重曲线变得较平缓, 表明 PAN 逐渐分解. PAN/PEO 在 300~400 °C 及 400~450 °C 范围内失重非常明显, 这分别是由于 PAN 和 PEO 的热分解所致, 在 450 °C 时质量损失达到 58.34%. 在 700 °C 时 PAN 的产率为 42.68%, PAN/PEO 为 32.63%, 这说明 PEO 基本完全分解.

### 2.4 吸水性能分析

图 5 为不同质量比的 PAN/PEO 复合纳米纤维的动态接触角.

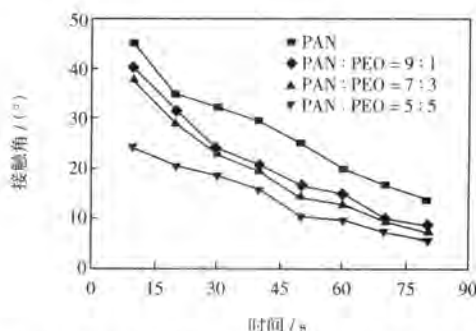


图 5 不同质量比的 PAN/PEO 复合纳米纤维的动态接触角  
Fig.5 Dynamic contact angle of PAN/PEO with different weight ratios

由图 5 可见, 随着 PEO 比例的增加, 纤维膜的润湿性能变好, 即亲水性增加. 这除了与 PEO 本身亲水的性质有关外, 还与纤维形貌有关, 纤维直径越细, 表面形貌越粗糙, 吸水性能越好. 在 PEO 比例增加到 50% 时, 纤维膜的润湿性能最好, 且接近 80 s 时, 该组纤维膜的接触角接近 5°, 水滴几乎完全被吸收. 这说明该纤维膜可以充分吸收电解液, 且 PEO 溶液与碱金属离子易络合. 因此, 这种纤维膜可能会在聚合物电解质膜领域得到较好的应用.

### 3 结 论

利用静电纺丝成功制备了 PAN/PEO 复合纳米纤维, 在 PAN/PEO 为 5:5 时, 纤维膜的润湿性能最好, 这除了 PEO 本身亲水的原因外, 还与纤维直径、表面形貌有关. 纤维直径越细、表面越粗糙, 纤维膜的润湿性能越好. 红外分析及热重分析表明, PAN 与 PEO 之间产生了配位键, 因而 PEO 的加入并未使 PAN 的热性能显著下降.



## 参考文献:

- [1] 操建华. 锂离子电池中聚合物电解质多孔膜的制备及其结构与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [2] GOPALAN Anantha Iyenger, SANTHOSH Padmanabhan, MANESH Kalayil Manian, et al. Development of electrospun PVDF-PAN membrane-based polymer electrolytes for lithium batteries [J]. Membrane Science, 2008, 325: 683-690.
- [3] CHERUVALLY Gouri, KIM Jae-kwang, CHOI Jac-won, et al. Electrospun polymer membrane activated with room temperature ionic liquid: Novel polymer electrolytes for lithium batteries [J]. Power Sources, 2007, 172: 863-869.
- [4] KIM Jae-kwang, CHERUVALLY Gouri, LI Xin, et al. Preparation and electrochemical characterization of electrospun, microporous membrane-based composite polymer electrolytes for lithium batteries [J]. Power Sources, 2008, 178: 815-820.
- [5] RAGHAVAN Prasanth, ZHAO Xiao-hui, KIM Jac-kwang, et al. Ionic conductivity and electrochemical properties of nanocomposite polymer electrolytes based on electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) with nano-sized ceramic fillers [J]. Electrochimica Acta, 2008, 54: 228-234.
- [6] 师奇松, 于建香. 静电纺丝技术及其应用 [J]. 化学世界, 2005, 46(5): 313-316.
- [7] 李志明. 新型锂离子二次电池用凝胶聚合物电解质的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [8] 禹筱元, 赖延清, 刘业翔. 超级电容器用聚合物电解质的研究进展 [J]. 电池, 2008, 38(4): 250-252.
- [9] 王国忠, 张若昕. 聚合物锂离子电池凝胶聚合物电解质的进展 [J]. 电池, 2007, 37(3): 235-237.
- [10] 赵毅. 高聚物电解质膜的制备和性能研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2003.
- (上接第 21 页)
- [2] GRIEBLE David L, GARDNER Sharon A. Applications of infrared microscopy to textile samples [J]. Textile Chemist and Colorist, 1989, 21(8): 11-13.
- [3] MORRIS Nancy M. A comparison of sampling techniques for the characterization of cotton textiles by infrared spectroscopy [J]. Textile Chemist and Colorist, 1991, 23(4): 19-22.
- [4] 刘立军, 姜恒, 宫红, 等. 红外光谱分析中样品处理方法的改进 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(1): 62-64.
- [5] 林志洪. 压片法红外光谱图谱的影响因素 [J]. 海峡药学, 2007, 19(5): 47-49.
- [6] MORRIS Nancy M, PITTMAN Robert A, BERNI Ralph J. Fourier transform infrared analysis of textiles [J]. Textile Chemist and Colorist, 1984, 16(2): 30-34.
- [7] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱仪—分析仪器使用与维护丛书 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [8] 杨美桂, 林红, 陈宇岳, 等. 丝胶蛋白对氧化棉纤维结构和性能的影响 [J]. 丝绸, 2007, 51(9): 24-28.
- [9] 熊思勇, 李明忠. 用丝素水溶液制备三维生物材料支架 [J]. 国外丝绸, 2009, 24(5): 1-4.
- [10] 陶伟, 李明忠, 卢神州, 等. 再生柞蚕丝素蛋白膜的制备及其结构研究 [J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2005, 31(6): 23-26.