http://pmse.scu.edu.cn

同轴静电共喷纺及其在锂离子电池复合隔膜改性中的应用

任 婕[1]，刘太奇[1]，郑玄之[1,2]，安 雪[1]，谢成西[1]，吴飞翔[1]
(1.北京石油化工学院 环境材料研究中心，北京 102617；2. 北京化工大学 材料科学与工程系，北京 100029)

摘要：文中介绍了一种制备纳米复合膜的方法——同轴静电共喷纺。首先组装了由外喷嘴和内喷嘴构成的同轴共喷纺装置，将静电纺丝与静电喷涂结合起来，利用该技术制备纳米纤维/颗粒复合膜。将聚偏氟乙烯(PVDF)/SiO_2溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中，从外喷口制备颗粒；PVDF溶于DMF和丙酮混合物中，从内喷口制备纤维，成功制备了同时含颗粒和纤维的PVDF&PVDF/SiO_2复合膜，复合膜中颗粒的平均粒径为2.01 μm，纤维平均直径为0.43 μm。然后将PVDF&PVDF/SiO_2复合膜原位涂覆在商用超高分子量聚乙烯（UHMWPE）隔膜上，从而制备了一种新型锂离子电池复合隔膜。测试结果表明，该复合隔膜的孔隙率为85.96%，比UHMWPE基材膜的37.85%有明显的提高，纵向收缩率由7.28%降低到5.26%，复合隔膜接触角由48.55°降低到14.93°。与未改性的商用隔膜相比，同轴静电共喷纺制备的复合隔膜首次充放电比容量由107.8 mAh/g提高到122.4 mAh/g，经50次循环后，仍具有良好的循环稳定性。

关键词：同轴静电共喷纺；复合；隔膜；孔隙率
中图分类号：TM912 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0125-08

静电纺丝技术是一种制备纳米纤维的方法，其制得的亚微米级纤维堆叠而成的层状膜具有高的孔隙率及优异的离子电导率特点，因此被广泛应用于锂离子电池中[1,2]。张锋等[3]采用静电纺丝法制备了PVDF/SiO_2无纺布锂离子电池隔膜，隔膜电导率为7.47×10^{-3} S/cm，具有与商业锂离子电池隔膜相比更高的孔隙率、电解质吸收率和更低的界面阻力。静电纺丝技术结合电池隔膜的性能要求为制备出优良性能的电池隔膜，其中聚偏氟乙烯(PVDF)为一种具有较稳定化学性质的材料，其成膜后的力学性能较好，因此常用作制备锂离子电池隔膜的纤维基，但在实际生产中因为技术限制而很难产业化[4~6]。

静电喷涂与静电纺丝类似，2种技术常被称为“兄弟”技术，两者区别在于带电液体的黏度和仪器的参数设置[7]。Lee等[8]制备了还原氧化石墨烯和聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸（PEDOT/PSS）复合材料，通过静电喷涂技术将复合材料沉积在商用电池隔膜上，从而提高了锂-硫电池的初始放电电容和循环性能。静电纺丝进一步发展了同轴静电纺丝技术，可以突破单头体系的限制，对核层选择性移除，被称为静电纺丝技术的三大进展之一[9,10]。黄峰林等[11]以纤维素为纤维芯，PVDF-HFP为纤维壳，制备了核-壳结构材料，利用同轴静电纺丝改进锂离子电池隔膜，与PP隔膜相比具有更高的离子传导率，电池的电化学性能有所提高。

由于静电纺丝与静电喷涂在隔膜改性上各有优缺点，故将两者结合起来应用。龚文正等[12]将静电纺丝技术和静电喷涂技术交替进行，电纺PPESK纤维与电喷PVDF颗粒复合制备了锂离子电池隔膜，但2种技术是分别进行的，最后热压结合，由于操作复杂，PVDF颗粒还会熔融在纤维上，导致电池隔膜的纤维直径变大，孔隙率降低。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0057
收稿日期：2023-05-31
基金项目：科研基地-科技创新平台-新材料研究与开发（11011021001）
通讯联系人：刘太奇，主要从事纳米净化材料、航天材料和新能源材料研究，E-mail: liutaiqi@bipt.edu.cn

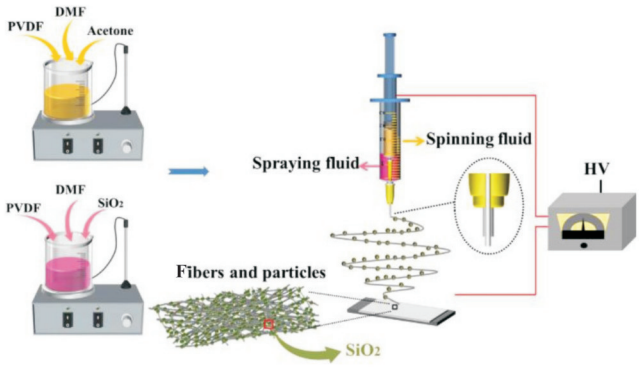


Fig.1 Schematic diagram of the coaxial electro-spraying/electro-spinning device for preparing nanofiber/particle composite membrane

本文研究了同轴静电共喷纺复合膜的制备方法及在锂离子电池复合隔膜改性中的应用，根据同轴静电纺丝的原理，将静电纺丝与静电喷涂两者技术结合起来，从而简化生产工艺，提出同轴静电共喷纺技术，将颗粒原位附着在纤维基材表面形成3D立体结构。Fig.1所示是利用同轴静电共喷纺技术制备纳米纤维/颗粒复合膜的过程，研究该技术在锂离子电池隔膜制备中的应用，优化锂离子电池隔膜的性能。

1 实验部分

1.1 原料和设备

聚偏氟乙烯：产品编号44080，相对分子质量5.34×10^5，Alfa Aesar；N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮：分析纯，北京化工厂；SiO_2：河北燕邦化工科技有限公司；超高分子量聚乙烯隔膜：Celgard2400型，科路得实验器材有限公司。

超声波清洗器：KQ-10E0型，昆山市超声仪器有限公司；四联恒温磁力搅拌器：MSC5R，浙江欧迈科实验仪器有限公司；直流高压发生器：BGG北京机电院高技术股份有限公司；场发射扫描电镜：HITACHIS-4800，北京普瑞赛司仪器有限公司；接触角测试仪：C601型，梭伦信息科技有限公司；自制静电纺丝台；蓝电电池测试系统：CT2001A，武汉市金诺有限公司；手套箱：UN-750S-Z，德力斯；压片机：PC-5，天津市精拓仪器公司；切片机：MSK-T10，深圳科晶自动化设备有限公司；电化学工作站：CH1666D，辰华有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 纺丝液和喷涂液的配制：在丙酮和DMF(体积比1:2)的混合物中，制备质量分数17%的PVDF纺丝液；PVDF溶于DMF中，配制质量分数为3%的PVDF溶液，再加入质量分数0.1%的纳米SiO_2，配制PVDF/SiO_2喷涂液。将纺丝液和喷涂液均进行磁力搅拌2 h左右，超声1 h，以确保得到均匀的溶液。

1.2.2 同轴静电共喷纺制备PVDF纤维&PVDF/SiO_2颗粒(PVDF&PVDF/SiO_2)复合膜：同轴静电共喷纺装置的内腔与外腔是由2种内径不同的注射器组成，内层注射器静电纺丝，外层注射器静电喷涂，但是2个注射器要保持同轴并且之间要有一定的间隙。用5 mL注射器取2 mL左右的PVDF/SiO_2喷涂液，用1 mL注射器取0.8 mL左右的PVDF纺丝液。采用8号针头(内径0.6 mm)以及14号针头(内径1.10 mm)，将针头磨平，8号针头套在1 mL注射器上，14号针头套在5 mL注射器上，把1 mL注射器放入5 mL注射器之中。针头与高压电源的输出端相连，当针头有液滴时，打开高压电源，针头与接收板的之间的距离为10 cm，相对湿度为 (28±5)%，调节电压为22 kV，溶液共喷纺到接收装置上。

1.2.3 UHMWPE电池复合隔膜的制备：剪取6 cm×6 cm的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)隔膜放在玻璃片上，再将玻璃片和UHMWPE隔膜放在同轴共喷纺的接收装置上，设置接收距离为10 cm，相对湿度为(28±5)%，电压为22 kV。纺丝液注入质量分数17%的PVDF溶液，喷涂液注入质量分数3%的PVDF/SiO_2溶液，分别控制时间为2 min，4 min，6 min和8 min。溶液在高压静电的作用下共喷纺到放有UHMWPE隔膜的接收装置上，制备电池复合隔膜并测试各种性能。

1.2.4 锂离子电池的装配:使用质量比8:1:1的磷酸铁锂($LiFePO_4$)、炭黑、PVDF溶液(8%PVDF和NMP的混合物)制备正极片,先称取$LiFePO_4$和炭黑放入玛瑙研钵中研磨15 min,使其均匀混合无颗粒感;剪1片铝箔平铺在玻璃板上,四角用胶带固定且无气泡出现,用乙醇擦拭干净;加800 μL的PVDF溶液进行研磨,为避免NMP挥发控制研磨时间为5 min左右;研磨至无颗粒感后均匀涂抹在铝箔上,常温干燥即可。取出后用切片机切成圆片,在放入真空干燥箱内抽真空120 ℃干燥6 h。

在手套箱内组装成锂离子纽扣电池,将制备好的正极片轻放在正极壳的中心,滴入80 μL电解液,再放入共喷纺改性后的电池复合隔膜,正对中心放上锂片、金属垫片和弹片,最后盖上负极壳,使用将电池封装。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)分析:通过SEM观察复合膜的形态。从样品中剪下适宜的尺寸,喷金处理后,观察纳米纤维/颗粒复合膜的表面形貌,设定扫描电镜的加速电压为10 kV。

1.3.2 复合膜浸润性分析:采用接触角分析仪测定复合膜对电解液的浸润性。将体积比1:1:1的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)的六氟磷酸锂($LiPF_6$)电解液置于微量注射器内,测试时用注射器滴出恒定电解液于隔膜上,记录第5 s时的接触角,3次测量取平均值。

1.3.3 复合膜孔隙率测试:通过电池复合隔膜吸收的液体体积测量孔隙率。首先,将复合隔膜样品进行称量干重为m_1,然后在正丁醇中浸泡2 h,在从表面除去液体后测量湿复合隔膜样品的质量为m_2。孔隙率通过式(1)计算

$$P=\frac{\frac{m_2-m_1}{\rho}}{V} \tag{1}$$

式中:ρ——正丁醇密度,0.8098 g/cm^3;V——干复合隔膜体积。

1.3.4 复合膜尺寸稳定性分析:隔膜尺寸稳定性可以代表隔膜的热稳定性。将直径为电池大小的隔膜放在鼓风干燥箱中,90 ℃热处理1 h后,观察隔膜的体积变化情况。

1.3.5 复合隔膜的电化学性能分析:将复合隔膜代替商用隔膜制成锂离子纽扣电池,进行电化学性能测试,使用武汉市金诺CT2001A蓝色电池充放电测试对电池进行恒流充放电试验及循环性能测试。电循环时,先将电池静置8 h,先0.1 C倍率充电到4.5 V以上,再0.1 C倍率放电至2 V以下,恒流充放电到2.0 V为1个循环。实验中所用$LiFePO_4$的理论放电比容量为170 mAh/g。

2 结果和讨论

2.1 同轴静电共喷纺设备的装配

同轴静电共喷纺装置由静电喷涂与静电纺丝2个部分组合而成,组合的方式参照同轴静电纺丝技术的原理。实验先从同轴静电共喷纺装置的设计与搭建开始,单独研究静电喷涂和静电纺丝的最佳实施条件,然后在同轴静电共喷纺装置中同时实验,研究其相互影响的因素,确定其最佳的参数。

Fig.2所示为同轴静电共喷纺的喷嘴装置设计,

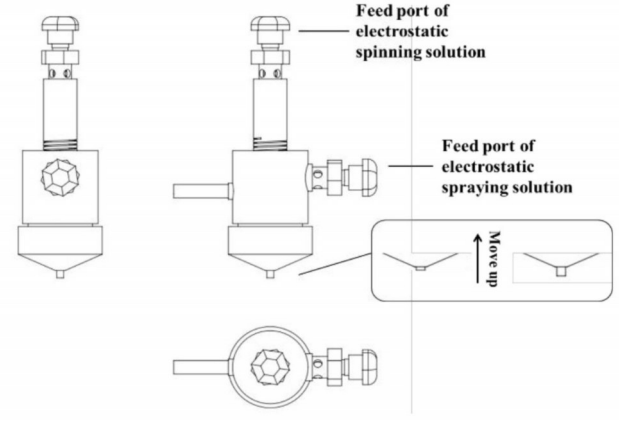


Fig. 2 Nozzle diagram of coaxial electro-spraying/electro-spinning

将装置分为了内芯和外壳2个部分，包含1个外喷嘴和1个内喷嘴。外喷嘴连接到壳腔用于存储喷涂液；内喷嘴连接到芯腔以存储纺丝液。同轴静电共喷纺装置的内喷嘴用于电纺丝；同时，外喷嘴用于电喷涂。相比于同轴静电纺丝技术，芯和壳喷头都是用于纺丝的，而同轴共喷纺装置的壳喷头是用于静电喷涂的[13]。然而，在本文中，同轴静电共喷纺装置可以制备出同时含有颗粒和纤维的复合膜。在此过程中，同轴静电共喷纺所用的喷涂液浓度较低，会稀释纺丝液并在纤维周围形成串珠状结构[14]，因此为减小对纺丝液的影响，可以通过上下调节内外喷嘴的距离来解决此问题，为此内喷头比外喷头长1~2 mm左右。

2.2 PVDF&PVDF/SiO_2复合膜制备的最佳工艺参数

PVDF溶液质量分数为13%~18%，喷嘴内径为0.6 mm，接收距离为10 cm，外加电压为22 kV。实验结果表明，纤维的平均直径随着浓度的增加而增大，选择质量分数为17%的溶液作为PVDF纺丝液[15]。

PVDF/SiO_2喷涂液中PVDF质量分数为1%~5%，5个样品的质量分数梯度为1%。在每个样品中加入0.1%的SiO_2作为分散剂，并使用内径0.4 mm的喷嘴进行静电喷涂试验，接收距离为10 cm、电压为22 kV的情况下进行实验。Tab.1为PVDF/SiO_2喷涂液的物理参数，随着PVDF浓度的逐渐增加，喷涂液的表面张力、黏度和电导率逐渐增加。当PVDF浓度增大时电导率也会增大从而使电场力增强，那么喷涂的颗粒粒径就会变小。Fig.3为PVDF浓度和粒径的关系图，随着PVDF浓度的逐渐增加，喷涂出的粒径也随之减小，当溶液质量分数为4%时，可以制备出直径为2.01 μm的最小粒径，当PVDF喷涂液质量分数达到5%时粒径增大，可能是喷涂液黏度过大，因此颗粒无法被喷涂出来。

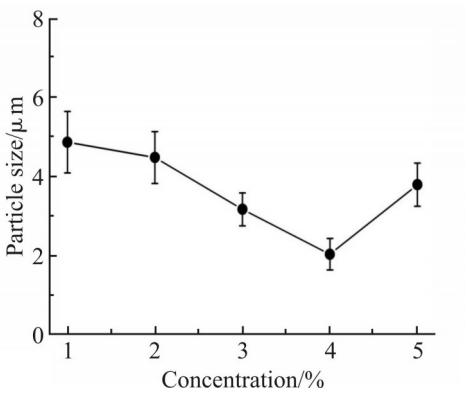


Fig. 3 Relationship between PVDF concentration and particle size

在同轴共喷纺过程中，对于内层纺丝，选用内径0.6 mm的喷头，外径0.8 mm；对于外层喷涂，外喷头

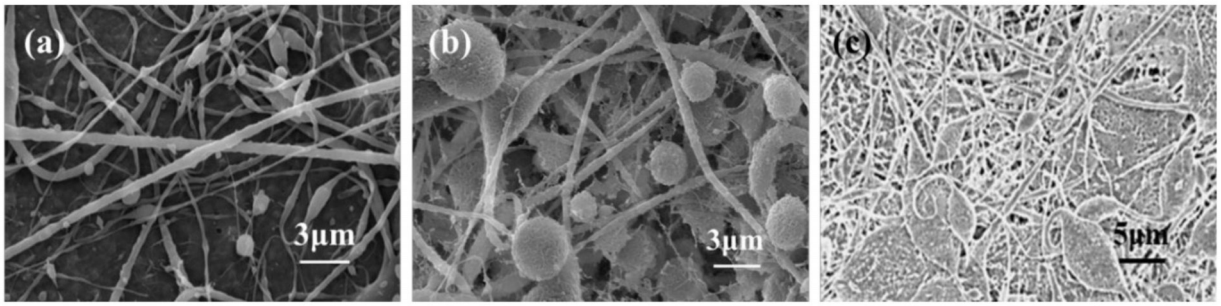


Fig. 4 SEM images of membrane morphology with different inner diameters of outer nozzle
(a): 0.98 mm; (b): 1.1 mm; (c): 1.3 mm

Tab. 1 Physical parameters of PVDF/SiO_2 spray solutions

Mass fraction of PVDF/%	Surface tension /(mN·m^{-1})	Viscosity /(Pa·s)	Conductivity /(μs·cm^{-1})
1	26.1	15.84	4.24
2	26.7	44.28	4.26
3	27.0	79.92	4.45
4	27.6	272.0	6.47
5	28.7	368.5	9.05

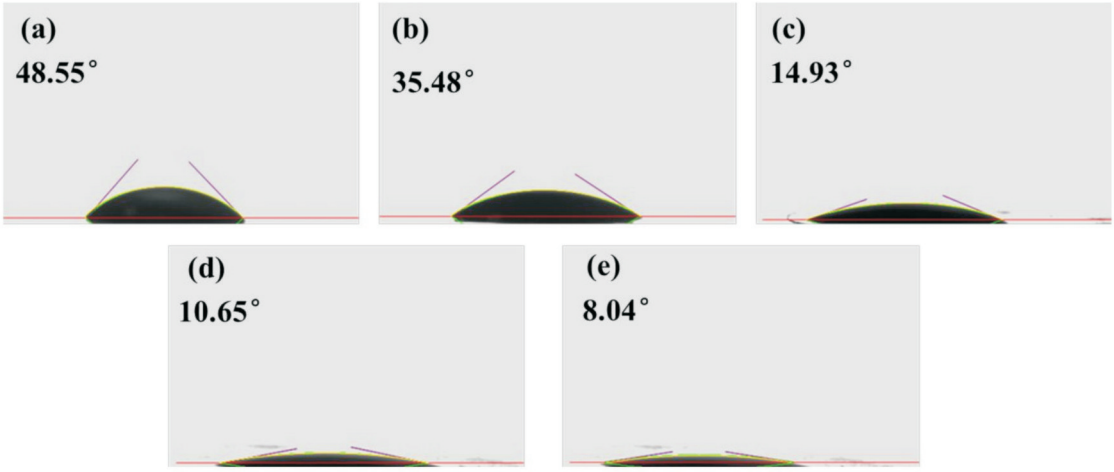


Fig. 5 Contact angle of (a) unmodified UHMWPE and (b~e) UHMWPE composite separators after treatment for 2 min, 4 min, 6 min and 8 min

Tab. 2 Physical characteristics of UHMWPE composite membranes

Time /min	Thicknesses /mm	Transverse shrinkage /%	Longitudinal shrinkage /%	Porosity/%
0	0.022	5.26	7.28	37.85
2	0.024	4.74	6.32	67.46
4	0.025	5.26	5.26	85.96
6	0.027	5.26	4.21	84.40
8	0.031	5.26	3.68	52.39

内径分别为0.98 mm，1.1 mm和1.3 mm。Fig.4所示为不同外喷头内径样品的SEM图像，结果Fig.4(c)所示，可以看出外喷嘴的内径为1.3 mm时，几乎没有颗粒喷出，说明直径过大，喷涂液的溶剂过多导致溶剂没有及时干燥，从而形成盘状的结块。而在Fig.4(a)中，外喷嘴内径为0.98 mm时产生了具有串珠状结构的纤维。当Fig.4(b)外喷嘴内径为1.1 mm时，明显看出PVDF&PVDF/SiO_2复合膜中纤维和颗粒同时存在，形成了良好的形貌，纤维平均直径也变细。根据同轴共喷纺技术将SiO_2颗粒负载于PVDF纤维上，由于PVDF对电解液的浸润性很好，因此能够提高喷涂颗粒和纤维基的结合强度[16]。对纤维和颗粒进行直径和粒径分析，结果表明，纤维平均直径为0.43 μm，颗粒平均粒径为2.01 μm。

2.3　UHMWPE复合隔膜的浸润性能

通过接触角仪来表征隔膜表面的浸润性质，浸润性好的隔膜可以更好地吸收电解液，提高离子传输的能力[17]。Fig.5为未改性的UHMWPE电池隔膜和共喷纺时间分别为2 min，4 min，6 min，和8 min的UHMWPE电池复合隔膜的接触角测试示意图。从Fig.5(a)可以看出，电解液在商用UHMWPE隔膜上的接触角为48.55°，而经共喷纺修饰后的UHMWPE复合隔膜的接触角呈现减小的趋势，喷纺时间为8 min时接触角最小为8.04°。这表明共喷纺后的UHMWPE电池复合隔膜拥有良好的电解液亲和性，这可能归因于PVDF纤维和PVDF/SiO_2颗粒的同时存在增加了材料的表面积，提供更多的吸附位点，使电解液能够更好地与隔膜接触并被吸附，这有助于提高电池的离子传输效率和稳定性。在喷纺过程中，纤维和颗粒的聚集还会形成复杂的孔隙结构，随着共喷纺时间的延长，孔隙结构会发生变化，从而使液体更容易渗透到孔隙中，减小了接触角。

2.4　UHMWPE复合隔膜的电化学性能

根据以上实验，得出了同轴静电共喷纺的最佳工艺参数为内喷嘴内径0.6 mm、内喷嘴外径0.8 mm、外喷嘴内径1.1 mm、接收距离10 cm、外加电压

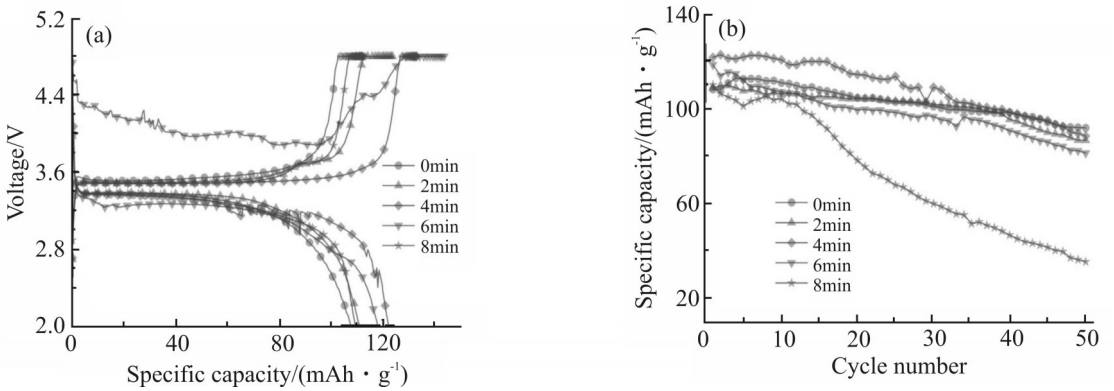


Fig. 6 (a) First charge-discharge ratio capacity of PVDF&PVDF/SiO_2 composite membrane and (b) cycle under various treatment periods

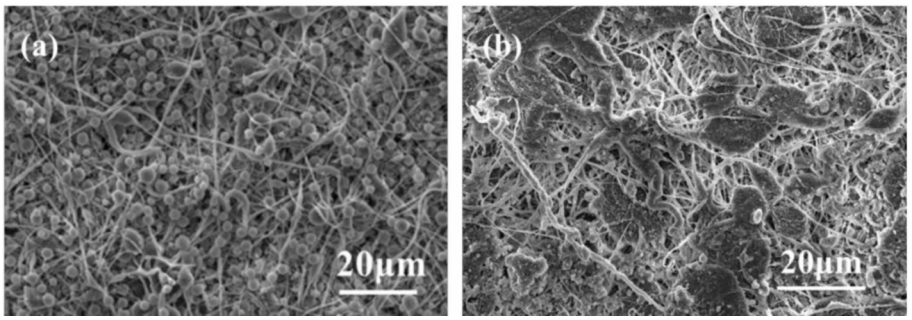


Fig. 7 SEM images of lithium ion battery composite membrane (a) before and (b) after circulation

2 kV。

利用同轴静电共喷纺技术，在商用UHMWPE隔膜上原位附着颗粒和纤维来改性UHMWPE隔膜。Tab.2为空白UHMWPE隔膜和同轴静电共喷纺分别为2 min，4 min，6 min和8 min的UHMWPE复合隔膜的物理特性分析。结果表明，在4 min内，UHMWPE复合隔膜的孔隙率由37.85%提高到85.96%，随着共喷纺处理时间的延长，孔隙率逐渐增大。这是因为在共喷纺处理的初期，纤维和颗粒在膜表面形成的结构会增加孔隙和空隙的数量，导致孔隙率的增加。在喷纺4 min到8 min之内，复合隔膜的孔隙率由85.96%降低到52.39%，随着处理时间的延长，共喷纺出过量的纤维和颗粒会更加密集地聚集在膜表面，减少了复合膜内部的孔隙空间从而堵塞UHMWPE上的原始微孔，导致了孔隙率的降低。因此UHMWPE复合隔膜的孔隙率随共喷纺时间的延长呈现出先增大后减小的趋势[18]。

横向收缩率没有显著变化，而UHMWPE隔膜经改性后的纵向收缩率由7.28%降至3.68%。由于UHMWPE隔膜在生产过程中是单轴拉伸，因此纵向收缩率大于横向收缩率比率[19,20]。

Fig.6为不同处理时间下PVDF&PVDF/SiO_2复合隔膜的首次充放电比容量和50次循环性能。分别对UHMWPE隔膜进行2 min，4 min，6 min和8 min的同轴静电共喷纺操作。从Fig.6可以看出，改性后的UHMWPE电池复合隔膜的首次充放电比容量分别由107.8 mAh/g变为111.2 mAh/g，122.4 mAh/g，118.1 mAh/g和109.4 mAh/g。同样，随着同轴共喷纺时间的延长，首次放电容量有先增大后减小的趋势，这与孔隙率的变化趋势相一致，其原因可能是在共喷纺初期，当孔隙率增加时电解液渗入量变多，电池内的离子量变多从而导致首次放电比容量提高。在喷纺4 min时纤维和颗粒的分散较为均匀，形成了良好的导电通道和离子传输通道，从而电池的首次放电比容量最高。然而，随着共喷纺时间的继续延长，当复合隔膜的微孔中堵塞了过多的颗粒和纤维时，出现过量聚集和堆积现象，导致孔隙率变低，阻碍了离子传输，从而首次放电比容量降低在50次电

循环后,可以看出共喷纺4 min时的复合隔膜循环性能下降程度是最小的。

对PVD&PVDF/SiO_2复合隔膜做完50次循环后利用SEM进行观察,Fig.7为循环之前和之后锂电池复合隔膜的SEM对比图。从Fig.7中可以看出两者对比,可见循环后基本保持原本的结构,但大颗粒状消失,由于在电池内部的压力下复合隔膜变成了扁平状,但能从纤维的形貌看出,隔膜厚度太厚而影响电流的传输,因此锂离子电池的循环性能下降[21]。

3　结论

本文搭建了一种原位同时制备纤维和颗粒的同轴静电共喷纺技术。利用该技术成功制备出了PVD&PVDF/SiO_2复合隔膜,经过多次实验,确定同轴静电共喷纺的最佳工艺参数为PVDF纺丝液质量分数17%,PVDF/SiO_2喷涂液质量分数4%,内喷嘴内径0.6 mm,内喷嘴外径0.8 mm,外喷嘴内径1.1 mm,接收距离为10 cm,外加电压为22 kV。

将该PVDF&PVDF/SiO_2复合膜原位附着在商用UHMWPE隔膜上,制备出了一种新型锂离子电池隔膜。在共喷纺4 min后复合隔膜的孔隙率为85.96%,纵向收缩率为5.26%,从而得到很好的热稳定性,接触角从48.55°降低到14.93°,复合隔膜的表面亲水性提高。初始充放电比达到122.4 mAh/g,比未改性膜提高了13.5%,经过50次循环后,循环性能依旧很好。利用同轴静电共喷纺技术可以制备出高孔隙率的复合材料,不仅在锂电池隔膜方面以及环保、吸附材料、过滤等领域都有很好的应用前景。

参考文献:

[1] Croce F, Focarete M L, Hassoun J, *et al*. A safe, high-rate and high-energy polymer lithium-ion battery based on gelled membranes prepared by electrospinning[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4: 921-927.

[2] 狄隆康, 谢正伟, 王庆印, 等. 具有热稳定性的锂离子电池隔膜材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(12): 137-145.
Di L K, Xie Z W, Wang Q Y, *et al*. Research progress on thermally stable lithium-ion battery separator materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(12): 137-145.

[3] Zhang F, Ma X L, Cao C B, *et al.* Poly(vinylidene fluoride)/SiO_2 composite membranes prepared by electrospinning and their excellent properties for nonwoven separators for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 251: 423-431.

[4] 文颖峰, 叶昀昇, 周兴平, 等. 锂离子电池用聚合物隔膜研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 292-299.
Wen Y L, Ye Y S, Zhou X P, *et al*. Advances in polymeric separators for lithium-ion batteries[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(1): 292-299.

[5] Xu Y, Zhu J W, Fang J B, *et al*. Electrospun high-thermal-resistant inorganic composite nonwoven as lithium-ion battery separator [J]. Journal of Nanomaterials, 2020, 2020: 1-10.

[6] Wu G, Wu H, Wang K, *et al.* Facile synthesis and application of multi-shelled SnO_2 hollow spheres in lithium ion battery[J]. RSC Advances, 2016, 6: 58069-58076.

[7] Jiang S, Schmalz H, Agarwal S, *et al*. Electrospinning of ABS nanofibers and their high filtration performance[J]. Advanced Fiber Materials, 2020, 2: 34-43.

[8] Lee J H, Kang J, Kim S W, *et al*. Effective suppression of the polysulfide shuttle effect in lithium-sulfur batteries by implementing rGO-PEDOT:PSS-coated separators via air-controlled electrospray[J]. ACS Omega, 2018, 3: 16465-16471.

[9] Dzenis Y. Spinning continuous fibers for nanotechnology[J]. Science, 2004, 304: 1917-1919.

[10] Zhu J, Lin X, Wu P, *et al*. Pectin/Al_2O_3-ZrO_2 core/shell bead sorbent for fluoride removal from aqueous solution[J]. RSC Advances, 2016, 6: 27738-27749.

[11] Huang F L, Xu Y F, Peng B, *et al*. Coaxial electrospun cellulose-core fluoropolymer-shell fibrous membrane from recycled cigarette filter as separator for high performance lithium-ion battery[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3: 932-940.

[12] 龚文正, 周晶晶, 阮诗伦, 等. 静电纺丝与静电喷雾技术共纺制备PPESK/PVDF复合锂电池隔膜[J]. 材料工程, 2018, 46(3): 1-6.
Gong W Z, Zhou J J, Ruan S L, *et al*. PEEK/PVDF lithium-ion battery composite separators fabricated by combination electro-spinning and electro-spraying techniques[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(3): 1-6

[13] 何创龙, 黄争鸣, 韩晓建, 等. 同轴射流技术制备纳米复合材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2005, 22(6): 1-8.
He C L, Huang Z M , Han X J, *et al.* Recent development of the nanocomposites prepared by coaxial jet technology[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(6): 1-8.

[14] Li X, Li Z Y, Wang L Y, *et al*. Low-voltage continuous electrospinning patterning[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 32120-32131.

[15] Huang X Y, Zheng S S, Liu Z Z, *et al.* High-performance electrospun poly(vinylidene fluoride)/ poly(propylene carbonate) gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119: 27822-27891.

[16] 龚文正, 谷俊峰, 阮诗伦, 等. 静电纺丝制备高强度聚偏氟乙烯锂离子电池隔膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(3): 148-155.
Gong W Z, Gu J F, Ruan S L, *et al.* Preparation of high-strength polyvinylidene fluoride lithium-ion battery separators by electrostatic spinning[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(3): 148-155.

[17] 常红祥, 马文献, 刘国庆, 等. UHMWPE微孔膜的亲水改性研究[J]. 塑料科技, 2023, 51(3): 23-28.
Chang H X, Ma W X, Liu G Q, *et al*. Study on hydrophilic modification of UHMWPE microporous membrane[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(3): 23-28.

[18] Kidd B E, Forbey S J, Steuber F W, *et al.* Multiscale lithium and counterion transport in an electrospun polymer-gel electrolyte[J]. Macromolecules, 2015, 48: 4481-4490.

[19] Pal K, Bag S, Pal S. Development of porous ultra high molecular weight polyethylene scaffolds for the fabrication of orbital implant[J]. Journal of Porous Materials, 2008, 15: 53-59.

[20] Zhai Y Y, Xiao K, Yu J Y, *et al.* Thermostable and nonflammable silica-polyetherimide-polyurethane nanofibrous separators for high power lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 10551-10558.

[21] 王磊, 付佳, 王莉, 等. 隔膜和三元(NCM523)锂离子电池高低温性能研究[J]. 信息记录材料, 2021, 22(2): 16-21.
Wang L, Fu J, Wang L, *et al.* Research on high and low temperature performance of separator and NCM523 lithium ion battery[J]. Information Recording Materials, 2021, 22(2): 16-21.

Coaxial Electro-Spraying/Electrospinning and Its Application in Modification of the Li-Ion Battery Composite Separator

Jie Ren[1], Taiqi Liu[1], Xuanzhi Zheng[1,2], Xue An[1], Chengxi Xie[1], Feixiang Wu[1]

(*1. Research Center of Ecomaterial, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

ABSTRACT: A technology named coaxial electro-spraying/electrospinning for preparing composite membranes was introduced. First, the coaxial electro-spraying/electrospinning equipment was assembled, which includes an outer nozzle and an inner nozzle. Then the method was studied for the preparation of fiber/particle composite membranes. Polyvinylidene fluoride (PVDF)/SiO_2 in DMF was utilized to prepare the particles from the outer nozzle of the equipment, and PVDF dissolved in a mixture of DMF and acetone was used to prepare the fibers from the inner nozzle of the equipment. The PVDF&PVDF/SiO_2 composite membranes including particles and fibers were successfully prepared at the same time by the equipment. The analytical results show that the average fiber diameter is 0.43 μm, and the average particle size is 2.01 μm. Then the modified composite materials were in situ loaded on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) to prepare a new Li-ion battery separator. According to the analytical data, the porosity of the composite separator is 85.96%,which is significantly higher than the 37.85% of the UHMWPE separator. The longitudinal shrinkage decreases from 7.28% to 5.26%, respectively. The compound separator contact angle reduces from 48.55° to 14.93°. The initial charge-discharge specific capacity of the experimental separator is increased from 107.8 mAh/g to 122.4 mAh/g compared to the unmodified separator. After 50 cycles, it still exhibits a good cycling stability.

Keywords: coaxial electro-spraying/electrospinning; composite; separator; porosity