

Research on Microstructure Characterization for PVDF Diaphragm Based on Ultra Low Voltage Imaging (ULVI) Technology

Yingyu Ji, Chengyuan Ni, Xiaokang Ding, Qi Zhang

Quzhou University, Quzhou Zhejiang
Email: yingyu_ji@sina.com, nichengyuan1@126.com

Received: Sep. 15th, 2018; accepted: Oct. 10th, 2018; published: Oct. 17th, 2018

Abstract

Discharge problem was produced by using the scanning electron microscopy (SEM) to observe the PVDF diaphragm. The resolution and sharpness of the image are reduced, so the electronic image cannot reflect the real appearance of the sample surface. Its thermal stability is analyzed through the DSC pattern and then by using Ultra low voltage imaging (ULVI) technology to optimize and adjust five parameters of SEM: Vacc, launching electricity (Ie), working distance (WD), scanning mode and electronic signal. Finally, 5 μ A launching electricity, 1.5 kv Vacc, 4.5 mm working distance and rapid scanning were selected. In LA-High mode with backscatter electronic signal was adopted. The surface morphology of PVDF composite diaphragm and the surface morphology of cross section can be characterized by this analysis process.

Keywords

PVDF Diaphragm, DSC, Charged Effect, ULVI Technology

基于ULVI技术的PVDF隔膜显微结构表征研究

季英瑜, 倪成员, 丁小康, 张 奇

衢州学院, 浙江 衢州
Email: yingyu_ji@sina.com, nichengyuan1@126.com

收稿日期: 2018年9月15日; 录用日期: 2018年10月10日; 发布日期: 2018年10月17日

摘要

PVDF隔膜为绝缘高分子材料,在扫描电镜观察时易产生放电问题,降低了成像图片的分辨率与清晰度,使得到的电子图像不能反映样品表面的真实形貌。通过DSC图谱分析其热稳定性,采用低加速电压成像技术,对扫描电子显微镜的工作电压(V_{acc})、工作电流(I_e)、工作距离(WD)、扫描方式及电子信号这5个参数进行优化调整,最终选择在工作电流为 $5\ \mu A$,工作电压为 $1.5\ kV$,工作距离为 $4.5\ mm$,扫描方式为快速扫描,采用背散射电子信号进行成像的工艺,利用这种分析工艺能更好的表征出PVDF复合隔膜表面微观形貌及断面微观形貌。

关键词

PVDF隔膜, DSC图谱分析, 荷电效应, 低加速电压成像

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锂电池的结构中,隔膜是关键的 inner 组件之一,它的性能决定了电池的界面结构、内阻等,直接影响电池的容量、循环以及安全性能等特性[1] [2]。聚偏氟乙烯(PVDF)聚合物能吸收大量的液体电解质来确保高的离子电导率,产量大且成本低,闭孔温度高,以 PVDF 为基材的复合隔膜是新型高温稳定的锂电池隔膜材料研究热点[3] [4]。

利用扫描电子显微镜对不镀膜的 PVDF 隔膜表面微观形貌进行观测分析,由于隔膜为绝缘高分子材料,在扫描电镜观察时易产生放电问题,电荷相互影响造成图片发生对比度异常等问题,降低了分辨率和清晰度。因此,对聚偏氟乙烯(PVDF)复合隔膜这类绝缘高分子薄膜材料进行观察分析时,可采用低加速电压成像技术[5] [6] [7]。低加速电压成像(Ultra low voltage imaging, ULVI)是采用 $1\sim 5\ kV$ 或更低的加速电压进行成像,以减弱或消除放电现象,最终获得试样表征图像的研究方式。与传统的分析方法进行比较,低加速电压成像的优点如下: 1) 增强样品表面形貌和成分衬度; 2) 减少或消除样品的荷电效应; 3) 减小电子束辐照损伤。但是加速电压的减少会导致新的困境: 1) 加速电压减小,使入射电子束总体的能量减少,与试样作用产生的二次电子数量减少,由此而引起信噪比下降,很可能导致无法得到二次电子图像。2) 理论上,加速电压的降低会使图像色差增大,影响图像细节的观察。目前采用加大束流和利用场发射扫描电镜来解决以上问题[8]。

2. 工艺分析

本文以测试工作中常见的导电性较差的介孔聚合物材料(孔径为 $0.22\ \mu m$ 、 $0.45\ \mu m$)为研究对象,在不同的观测模式与工艺参数条件下,对比观察图像质量,合理设计工作电压、工作电流,选择合理的扫描方式、观察距离及电子信号等[9]-[14],完善分析工艺,开发适合不同 PVDF 复合隔膜表面微观形貌表征的分析工艺。

本实验的试样 PVDF 复合隔膜为白色圆片状, PVDF 亲水型膜的蛋白吸附性小,可用于蛋白溶液、组织培养基、抗生素等溶液的除菌过滤。其规格参数如表 1 所示。

2.1. DSC 图谱分析

DSC, 即差示扫描量热法, 在恒定的温度下, 通过测定试样与对比物之间存在的功率差, 即存在的热交换, 寻找试样变化与温度的联系。为了得到 PVDF 复合隔膜的变化与温度之间存在的关系, 利用 DSC 的方法对试样进行了图谱分析, 得到如图 1 的曲线图。图谱显示, 从室温到 100℃, 存在一个平滑曲线, 说明试样结构不变; 在超过 100℃时, 曲线开始缓慢上升, 说明试样开始变化或者开始脱水, 在 110℃~120℃间存在一个凸峰(放热峰), 说明试样晶体结构发生改变; 之后曲线缓慢上升, 在 150℃~170℃间存在一个凹峰(吸热峰), 说明试样晶体结构又发生了改变, 之后随着温度升高, 结构没有发生改变。经验可知, 发生放热峰时, 试样可能发生结晶或者聚合; 发生吸热峰时, 试样可能发生相变或者分解。根据综合分析可知, 在 110℃~120℃间, PVDF 复合隔膜中的 α 晶型(单斜晶型)的球状晶体随温度升高逐渐减少, 在 160℃左右完全消失; 在 160℃以上, PVDF 复合隔膜中的晶体类型变化, 转变成 γ 晶型(晶型类别复杂) [15]。

2.2. 实验方案

确定 PVDF 热稳定性后, 采用对比分析的方法, 根据扫描电子显微镜的原理与实验现象, 控制单一变量进行分析, 合理设计变量工艺参数, 实验方案如表 2。最后综合所有实验结果, 得到最优的 PVDF 复合隔膜表面微观形貌表征的分析工艺。为了得到高品质的成像图片, 采用快速扫描的方式采集试样的图像以便观察。利用快速扫描的方法检测试样可以尽可能的减少电荷的集中而产生的放电现象, 但也会存在由于扫描快, 收集到的电子信号少, 而产生图像细节不清晰, 从而误断。所以仍需适当的调节工作电压、工作电流、工作距离等参数, 使得图像品质达到最优。

Table 1. PVDF diaphragm parameters

表 1. PVDF 规格参数表

属性类别	属性值	属性类别	属性值
1. 试样名称	聚偏氟乙烯膜	6. 直径	$\Phi 47$
2. 生产厂家	海宁市创伟过滤设备器材厂	7. 厚度	1 mm
3. 滤膜类型	微孔滤膜	8. 工作温度	3℃
4. 型号	PVDF 亲水型	9. 纵向强度	4 MPa
5. 孔径	0.22 μm 、0.45 μm	10. 用途	水过滤

Table 2. The experimental scheme

表 2. 实验方案

实验编号	变量工艺参数	对比项目	固定工艺参数	固定项目
1	电子信号	二次电子信号、背散射电子信号	扫描方式、工作电压、工作电流、工作距离	快速扫描、Vacc 1.5 kv、Ie 5 μA 、WD 4 mm
2	扫描方式	—	电子信号、工作电压、工作电流、工作距离	背散射、Vacc 1.5 kv、Ie 5 μA 、WD 4 mm
3	工作电流	1 μA 、5 μA 、10 μA 、15 μA 、20 μA	扫描方式、电子信号、工作电压、工作距离	背散射、快速扫描、Vacc 2 kv、WD 4 mm
4	工作电压	1.5 kv、2 kv、3 kv、4 kv、	扫描方式、电子信号、工作电流、工作距离	背散射、快速扫描、Ie 10 μA 、WD 8(4) mm
5	工作距离	4 mm、4.5 mm、5 mm	扫描方式、电子信号、工作电压、工作电流、	背散射、快速扫描、Vacc 1.5 kv、Ie 5 μA

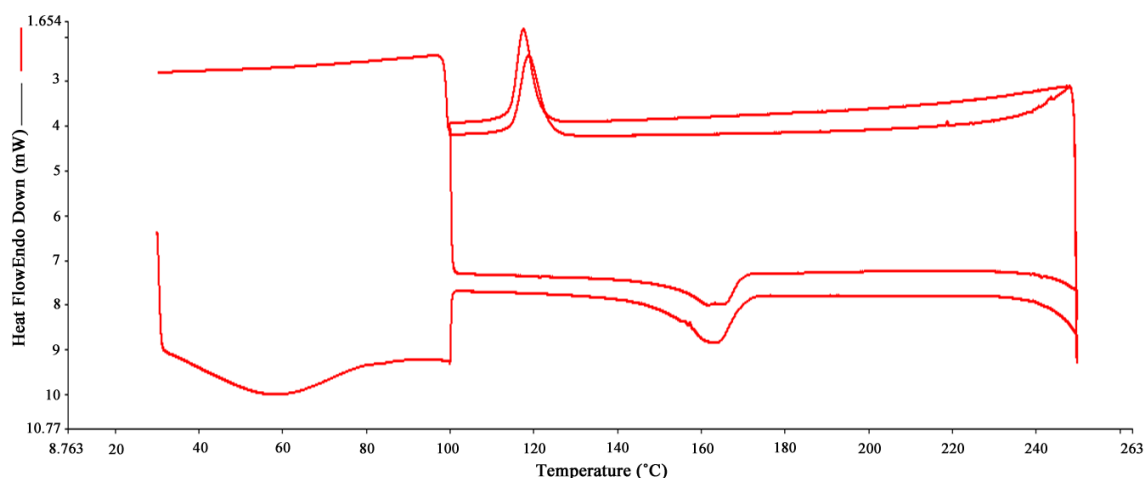


Figure 1. Differential Scanning Calorimeter of PVDF diaphragm

图 1. PVDF 复合隔膜的 DSC 图谱

2.3. 扫描电镜电子信号的选择

在扫描电子显微镜观测时利用二次电子信号成像来观测样品的表面形貌，为了减少 PVDF 隔膜的荷电效应，将二次电子信号转化成背散射电子信号进行观察，通过实验表明，对绝缘材料进行表面成像及分析时，采用背散射电子信号进行成像相对于二次电子信号成像核电现象及成像效果均要好的多。

利用背散射电子信号观察时，有 HA-High、HA-Norm、LA-High 以及 LA-Norm 4 种观察方式。控制扫描电子显微镜的工作电压、工作电流、工作距离等不变，改变观察方式，经过多次反复实验，如图 2 和图 3 两组形貌图片所示，图 2 中工作电压为 1.5 kv、工作电流为 10 μA 、工作距离为 5 mm；图 3 中工作电压为 2 kv、工作电流为 10 μA 、工作距离为 4 mm。在 HA 两种模式下，HA-Norm 时试样表面会遭到破坏，并且图像模糊；在 LA 两种模式下，LA-Norm 时图片的层次性相对较差；HA-High 和 LA-High 两种观察方式进行比较，由实验结果可以看出 LA-High 这种模式下比前者的清晰度以及层次感更好。

2.4. 工作电流的选择

控制扫描电子显微镜的工作电压、工作距离和电子信号不变，改变扫描电子显微镜的工作电流，实验过程保持 SEM 的参数为工作电压为 2 kv、工作距离为 4 mm、HA-Norm 模式不变，工作电流分别为 1 μA 、5 μA 、10 μA 、15 μA 及 20 μA ，得到如图 4 试样的形貌。通过观察可以看出：电流在 1 μA 时，试样图像基本不受荷电效应的影响，但是试样图像的立体性较差，不能快速、有效地观察出试样表面的层次关系；电流在 10 μA ~20 μA 时，试样图像受荷电效应的影响严重，以至于无法观测一些形貌的细节，综合考虑发生核电影响，图像立体层次及形貌细节等方面发现，工作电流为 5 μA 时效果最优。

2.5. 工作电压的选择

为了避免较高的工作电压对 PVDF 复合隔膜材料造成损伤，寻找出适合 PVDF 复合隔膜材料表面微观形貌表征的工作电压，控制扫描电子显微镜的工作电流、工作距离和电子信号不变，改变其工作电压及模式，分组反复多次实验，可见如图 5、图 6 和图 7 形貌图片。从图中可以看出：在扫描电子显微镜的工作电压为 3 kv 和 4 kv 时，试样图像受荷电效应的影响明显。在扫描电子显微镜的工作电压为 2 kv 时，图像中各圆孔形貌区的边缘过于明亮，即该区域受荷电效应的影响，工作电压选为 1.5 kv 最优。

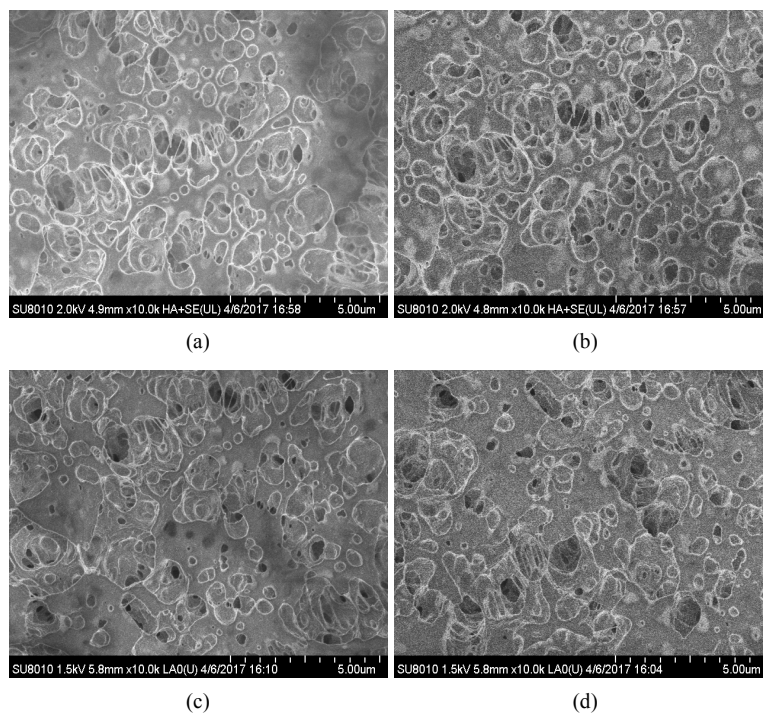


Figure 2. The parameters are Vacc 1.5 kv, le 10 μ A and WD 5 mm, the surface topography under different observation modes can be observed: (a) HA-High; (b) HA-Norm; (c) LA-High; (d) LA-Norm

图 2. 参数为 Vacc 1.5 kv, le 10 μ A, WD 5 mm 时, 不同观察模式下的表面形貌: (a) HA-High; (b) HA-Norm; (c) LA-High; (d) LA-Norm

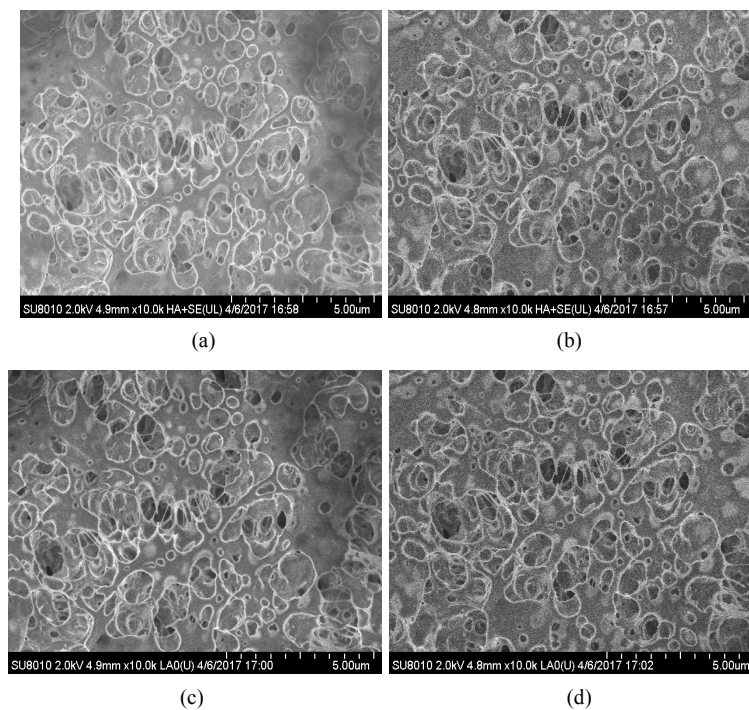


Figure 3. The parameters are Vacc 2 kv, le 10 μ A, WD 4 mm, the surface topography under different observation modes can be observed: (a) HA-High; (b) HA-Norm; (c) LA-High; (d) LA-Norm

图 3. 参数为 Vacc 2 kv, le 10 μ A, WD 4 mm 时, 不同观察模式下的表面形貌: (a) HA-High; (b) HA-Norm; (c) LA-High; (d) LA-Norm

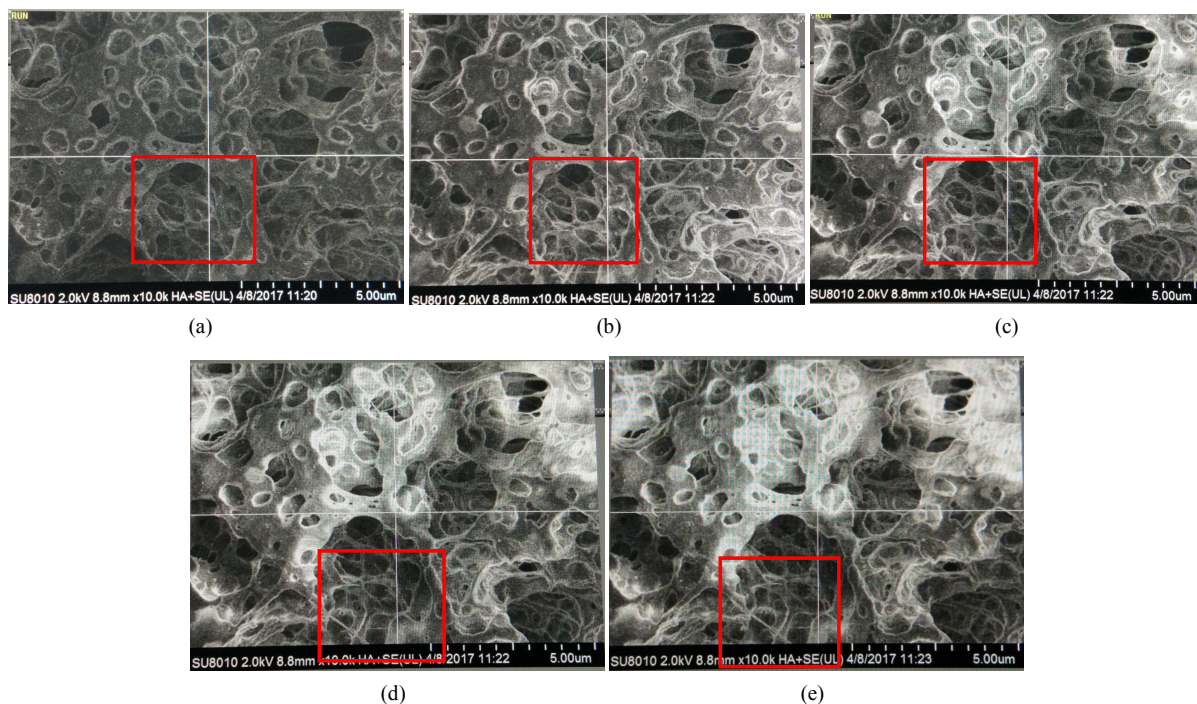


Figure 4. The surface topography under HA-Norm modes can be observed when the launching electricity (le) is different: (a) le 1 μ A; (b) le 5 μ A; (c) le 10 μ A; (d) le 15 μ A; (e) le 20 μ A

图 4. 工作电流不同时, 在 HA-Norm 模式下表面形貌: (a) le 1 μ A; (b) le 5 μ A; (c) le 10 μ A; (d) le 15 μ A; (e) le 20 μ A

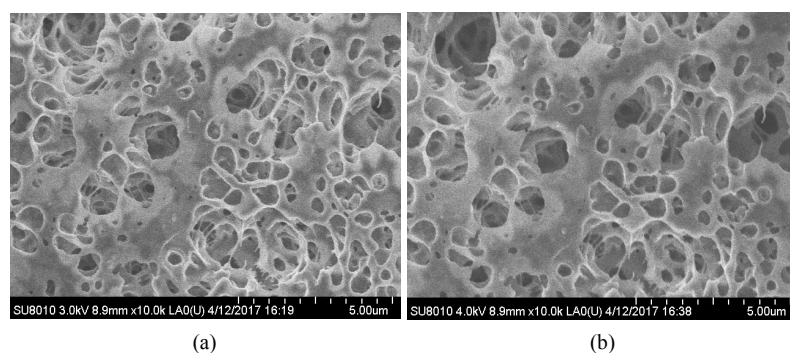


Figure 5. The surface morphology of le 10 μ A, WD 8 mm and LA-Norm mode at different voltage: (a) Vacc 3 kv; (b) Vacc 4 kv

图 5. 电压不同时, SEM 参数为 le 10 μ A、WD 8 mm、LA-Norm 模式下表面形貌: (a) Vacc 3 kv; (b) Vacc 4 kv

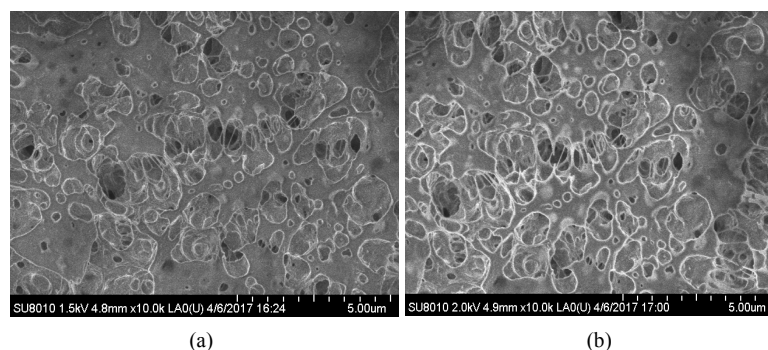


Figure 6. The surface topography of le 10 μ A, WD 4 mm and LA-High mode at different voltage: (a) Vacc 1.5 kv; (b) Vacc 2 kv

图 6. 电压不同, SEM 参数为 le 10 μ A、WD 4 mm、LA-High 模式下表面形貌: (a) Vacc 1.5 kv; (b) Vacc 2 kv

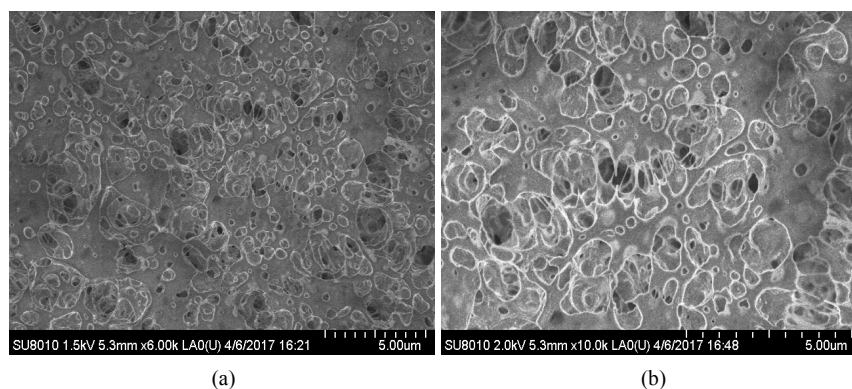


Figure 7. The surface topography of I_e 10 μ A, WD 4.5 mm and la-high mode at different voltage: (a) Vacc 1.5 kv; (b) Vacc 2 kv
图 7. 电压不同, SEM 参数为 I_e 10 μ A、WD 4.5 mm、LA-High 模式下表面形貌: (a) Vacc 1.5 kv; (b) Vacc 2 kv

2.6. 工作距离的选择

为了得到高品质的试样图像,需要在合适的工作距离下进行观测,选择工作距离分别为 4 mm, 4.5 mm, 5 mm 进行实验,结果如图 8。在观察模式为 HA-High, 工作电压为 1.5 kv 的状态下,工作距离为 4 mm 时,成像图片较为模糊;工作距离为 5 mm 时,成像图片中各圆孔形貌区的边缘过于明亮,整个成像区也较为明亮,即该区域受荷电效应的影响,而工作距离为 4.5 mm 时,成像图片质量最高,所以在背散射观察模式下,扫描电镜的工作距离应选为 4.5 mm。

3. 表征分析

3.1. PVDF 复合隔膜表面微观形貌表征分析

采用快速扫描方式采集图像进行观察,背散射电子信号成像在 LA-High 模式下进行实验来观测样品的表面形貌;工作电流选择在 5 μ A;工作电压选择在 1.5 kv;工作距离选择在 4.5 mm。对试样进行成像,得到如图 9 所示。由图可知:隔膜是多层结构,且表面是由大小不一、形状不一的网状结构无规则地堆叠而成。在同一个网状区域中,其边缘会分布形状不同、粗细不均匀的条状部分与其他区域相连,且条状部分时而会弯曲。其中网状结构直径最长可达 1 μ m,最小只有 0.2 μ m 左右,条状部分则更细。整体来看可以看出,隔膜表面分布着大小不一且密度很大的空隙,这些空隙的存在是保证隔膜可以吸收足够多的有机电解质,并且为电解质离子的运动提供一些畅通的通道,以保证锂离子电池平稳、正常的工作,也保持隔膜一定的透气率。整体来说,试样图片质量较好,基本不受荷电效应的影响,且可以分析表面形貌的一些细节等,因此,实验所得的参数可以作为 PVDF 类绝缘材料成像的参考。

3.2. PVDF 复合隔膜断面微观形貌表征分析

为了更加清楚、直观的观测 PVDF 复合隔膜的结构,对试样进行断面微观形貌检测。实验采用液氮脆断法制备检测样品,结合低加速电压下二次电子形貌信号与背散射电子成分信号的方法,提高复合隔膜各分层对比度,实现对每层隔膜的表面形貌进行分析。在工作电压 1 kv 的环境下,我们采用二次电子信号来成像,得到如图 10 的图像。

对图 10 进行系统分析,可以比较直观的看到 PVDF 复合隔膜分为 3 层,每一层的组织结构不同,且宽度大小也不同。从左到右,第 1 层约长 25.4 μ m,第 2 层约长 39.9 μ m,第 3 层约长 28.8 μ m。在相同的条件下,放大观测倍数,观察其中的细节与差异。第 1、3 层结构整体上极不规则,断面第 1 层是形状、大小不一的细致的网状结构,其中单一的层次间还有细密的空隙,这些断面上的空隙也是为了保持一定

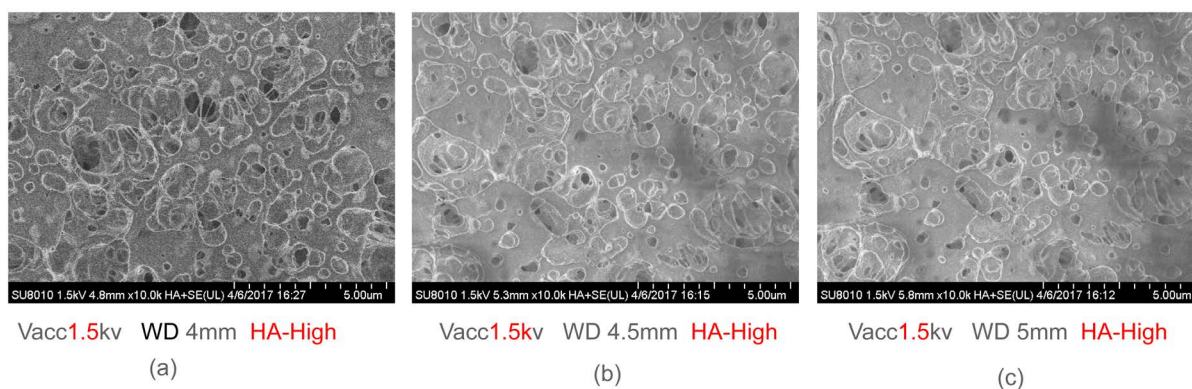


Figure 8. The surface topography of Vacc 1.5 kv, le 5 μ A and ha-norm modes with different current; (a) WD 4 mm; (b) WD 4.5 mm; (c) WD 5 mm

图 8. 电流不同, SEM 参数为 Vacc 1.5 kv、le 5 μ A、HA-High 模式下表面形貌; (a) WD 4 mm; (b) WD 4.5 mm; (c) WD 5 mm

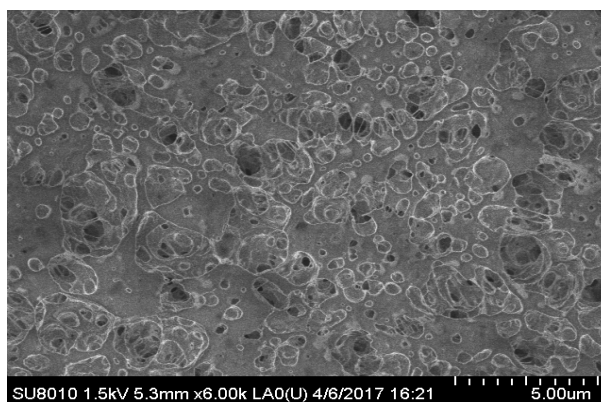


Figure 9. The obtained sample images under the condition of technological parameters

图 9. 所得工艺参数条件下的试样图像

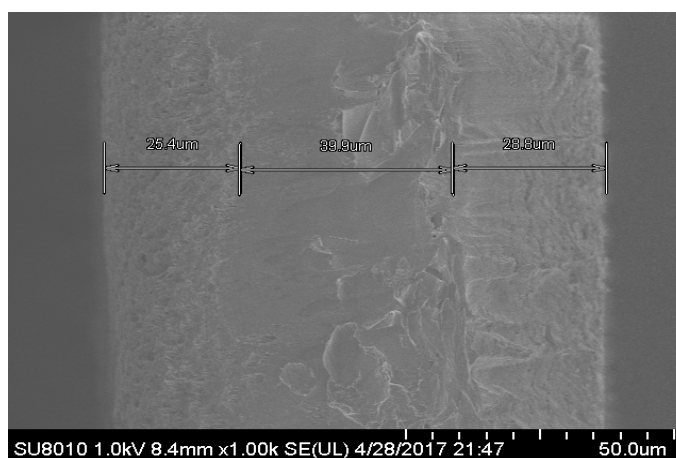


Figure 10. The section microstructure of PVDF diaphragm

图 10. PVDF 复合隔膜材料的断面微观形貌

的透气性。断面第 3 层更为的致密, 是由不规则的条状结构拼接而成, 其中空隙数量明显下降, 而第 2 层结构相对十分光滑、规则。

4. 结论

通过 DCS 分析确定 PVDF 复合隔膜中的晶体类型变化特点, 利用控制变量的方法, 实验确定 ULVI 技术主要参数, 利用扫描电镜检测 PVDF 隔膜表面及断面形貌特点, 寻找合适的技术参数来完善分析工艺, 解决了绝缘高分子材料在扫描电镜观察时易产生荷电效应及清晰度问题。所得的工艺参数可以作为 PVDF 类绝缘材料成像的参考。

基金项目

浙江省科技计划项目(2017C37060); 浙江省自然科学基金(LQ15E010007, LQ17C160001)。

参考文献

- [1] 江纬, 林宇, 曾令兴, 等. 锂电池隔膜的性能参数与测试方法[J]. 绝缘材料, 2018, 51(3): 7-14.
- [2] 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.
- [3] 盛晓颖, 张学俊, 刘婷. 锂离子电池用 PVDF 类隔膜的研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(5): 18-21.
- [4] Liang, S., Kang, Y., Tiraferri, A., *et al.* (2013) Highly Hydrophilic Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Ultrafiltration Membranes via Postfabrication Grafting of Surface-Tailored Silica Nanoparticles. *Applied Materials & Interfaces*, **5**, 6694-6704.
- [5] 陈莉, 徐军, 陈晶. 扫描电子显微镜显微分析技术在地球科学中的应用[J]. 中国科学, 2015, 45(9): 1347-1358.
- [6] 华佳捷, 刘紫薇, 林初城, 吴伟, 曾毅. 场发射扫描电镜中荷电现象研究[J]. 电子显微学报, 2014, 33(3): 226-232.
- [7] 陆筑凤, 王红梅, 李加友. 提高扫描电镜图像质量的实践总结[J]. 山东化工, 2015, 44(17): 88-90.
- [8] 王玉鹏, 樊艳梅, 孙亚洲. 扫描电镜能谱仪对涂层的分析[J]. 涂料技术与文摘, 2016, 37(3): 10-18.
- [9] 周广荣. 影响扫描电镜图像质量的因素分析[J]. 现代仪器与医疗, 2010(6): 57-59.
- [10] 周莹, 王虎, 吴伟, 等. 加速电压的选择对 FESEM 图像的影响[J]. 实验室研究与探索, 2012, 31(10): 227-231.
- [11] 徐泽忠, 陈成, 安会会. 加速电压和工作距离对 FESEM 图像质量影响探析[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2017, 35(5): 820-823.
- [12] 史永红, 许长峰, 缪有志, 等. 扫描电镜工作距离和加速电压与图像清晰度的关系研究[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(8): 48-54.
- [13] 王亮, 章雄冬, 刘玉霞. 不镀膜页岩样品的氩离子抛光/扫描电镜分析方法研究[J]. 电子显微学报, 2015, 34(1): 33-39.
- [14] 曹水良, 梁志红, 尹平河. 不同加速电压对不导电样品扫描电镜图像的影响[J]. 暨南大学学报(自然科学与医学版), 2017, 35(4): 357-360.
- [15] 顾明浩, 张军, 王晓琳. 聚偏氟乙烯的晶体结构[J]. 高分子通报, 2006(7): 82-87.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org