

Study on the Sulfonation Treatment of ES Nonwoven Fabrics as Battery Separator

Shi-chao Cao, Hong Wang, Xiang-yu Jin

Engineering Research Center of Technical Textiles, Donghua University, Shanghai, China

Email: caoshichao@mail.dhu.edu.cn

Abstract: In this paper, a kind of nonwoven fabrics composed of polyethylene/polypropylene sheath/core fibers (ES fibers) was made by dry-web forming and through-air bonding process as a base material of battery separators. The base nonwoven materials were treated with concentrated sulfuric acid to improve the hydrophilic property. The properties of the treated materials as battery separators, such as the absorbing rate and volume of alkali solution, the alkali resistance property, were tested and the structure were investigated by SEM and FTIR. It is found that the optimal sulfonation treatment time for ES nonwoven fabrics is about 20 minutes under room temperature.

Keywords: ES composite fiber; nonwoven fabrics; battery separator; sulfonation

电池隔膜用 ES 复合纤维非织造材料的磺化改性研究*

曹识超, 王洪, 靳向煜

产业用纺织品教育部工程研究中心, 东华大学, 上海, 中国, 201620

Email: caoshichao@mail.dhu.edu.cn

摘要: 以 ES 复合纤维为原料, 采用干法成网、热风粘合工艺制得多孔非织造电池隔膜基布, 然后采用磺化处理方法对基布进行亲水改性处理, 并用 SEM、FTIR 等手段对隔膜了结构和性能进行了表征, 最终得出电池隔膜的最佳磺化改性工艺。

关键词: ES 复合纤维; 非织造布; 电池隔膜; 磺化改性

1 前言

电池隔膜, 被称为电池的“第三电极”, 是一种多孔材料, 用作阻隔电池正负极以防电池内部短路. 但允许离子流快速通过, 从而完成在电化学充放电过程中离子在正负极之间的快速传输^[1]. 用作碱性电池隔膜的主体纤维原料主要有 PVA (聚乙烯醇)、PA (聚酰胺)、PP (聚丙烯) 等纤维, 其明显的特点是耐碱性和抗氧化性好. 但聚酰胺纤维在充放电过程中易降解, 化学稳定性较差, 使电池自放电严重, 影响电池寿命. 聚乙烯醇缩甲醛纤维主要用于镍镉电池, 聚丙烯纤维制成的电池隔膜被认为是镍氢电池的首选隔膜材料。

ES 复合纤维是一种由以聚乙烯为皮、聚丙烯为芯的皮芯型复合双组份纤维. ES 纤维具有良好的机械性

能、化学稳定性、耐酸碱腐蚀性、绝缘性、耐电压性、抗电压性、抗电压冲击性等特性, 而且具有高温自闭性能, 确保了可充电电池在日常使用上的安全性, 是一种性能优良的电池隔膜材料. 另外, ES 纤维可采用热粘合加固方法成形电池隔膜, 不需要引入粘合剂等其它成分, 避免了粘合剂对隔膜性能的影响。

像聚丙烯非织造材料一样, ES 复合纤维非织造材料中没有亲水性基团, 亲水性能很差. 而用于电池隔膜的非织造材料必须具有优良的吸液性能, 因此对于电池隔膜的 ES 复合纤维非织造材料进行改性是必要的. 本文将采用磺化处理的方法对 ES 复合纤维非织造材料进行亲水改性。

2 实验

2.1 电池隔膜的制备与磺化

ES 纤维, 纤度 1.67dtex, 长度 38mm, 嘉兴市新

中央高校基本科研业务费专项资金资助 9D10109

丰特种纤维厂；硫酸，质量分数 98%，分析纯，平湖化工试剂厂；氢氧化钾，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

本实验中使用的ES纤维电池隔膜由浙江绍兴庄洁公司生产，其生产工艺为：先采用机械铺网的方式成网，梳理速度为53.2m/min；然后对纤网进行热轧粘合，压辊由SCR控温（上压辊温度145℃，下压辊温度143℃），压辊输出速度为66 m/min；最后用轧光机将两层非织造材料复合（压辊温度为115℃，速度11r/min，压辊直径80cm），即可得到幅宽为100cm、克重为56g/m²的电池隔膜基布。

将给定的ES纤维电池隔膜裁成所需尺寸，置于盛有质量分数为98%浓硫酸的烧杯中，在一定的温度下对其处理一定的时间，取出处理后的电池隔膜，用去离子水反复洗涤直至其表面没有硫酸残留为止，在烘箱（90℃条件下）中反复烘干至其重量基本不变后取出，即可得到处理后的电池隔膜。

2.2 吸碱率的测定

将隔膜裁成 100mm×100mm，经磺化处理称重 M_0 ，放入盛有质量分数为 30%KOH 溶液的烧杯中，完全浸没 1h，取出悬挂于支架上 30min 后，放入质量为 M_1 的干烧杯中，称重 M_2 ，吸碱率按下式计算：

$$\text{吸碱率} = (M_2 - M_1) / M_0 \times 100\%$$

2.3 吸碱速度的测定

将试样裁成 150mm×15mm，经一定条件的磺化处理后，使长边的头端浸入质量分数为 30%的 KOH 溶液中 5mm 长度，测定 30min 后碱液的上升距离。

2.4 耐碱性的测定

隔膜的耐碱性由碱煮后的重量损失率来反映，首先将隔膜裁成 100mm×100mm，磺化后称重 W_0 ，将其浸入盛有质量分数为 30% KOH 溶液的烧杯中，并置于 100℃水浴锅中加热，1h 后取出反复烘干至恒定质量，称重 W_1 ，重量损失率按下式计算：

$$\text{重量损失率} = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 磺化时间对电池隔膜吸碱率的影响

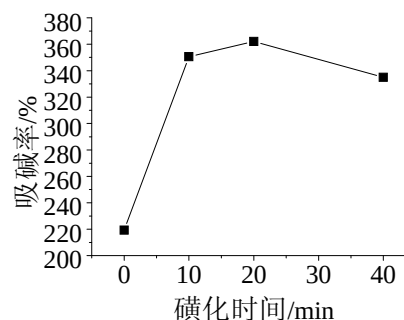


Figure 1. Curve: relationship between volume of alkali solution and sulfonation time

图 1. 磺化时间与电池隔膜吸碱率的关系

经过处理的电池隔膜的吸碱率均有所提高。在本实验中，随着处理时间的增长，隔膜的吸碱率呈现先上升后下降趋势，在处理时间为 20min 左右时达到最大。这可能是因为处理时间为 10~20min 时不断有磺酸基接枝到隔膜的纤维上，使得隔膜的吸碱率不断增大，而后由于处理时间过长，浓硫酸具有强氧化性，继而腐蚀并碳化了部分纤维^[2]，使其失去吸碱作用^[3]。

3.2 磺化时间对电池隔膜吸碱速度的影响

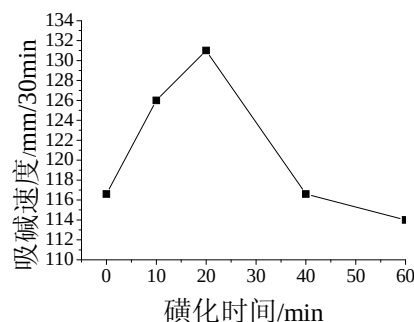


Figure 2. Curve: relationship between the rate of absorption of alkali and sulfonation time

图 2. 磺化时间与电池隔膜吸碱速度的关系

从图 2 中可以看出电池隔膜的吸碱速度随着磺化时间的增长呈先上升后下降的趋势，并且当处理时间为 10~20min 左右时，吸碱速度最大。该结果与吸碱率随磺化时间的变化规律基本相同，其作用机理也可能相同。

3.3 磺化时间对电池隔膜耐碱性的影响

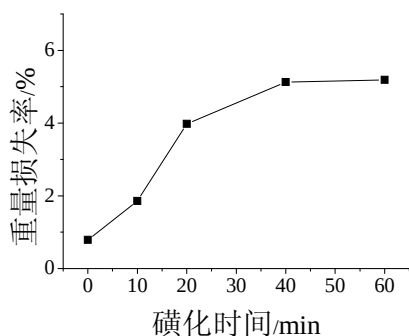


Figure 3. Curve: relationship between the alkali resistance property and sulfonation time

图 3. 磺化时间与电池隔膜耐碱性的关系

电池隔膜的耐碱性直接决定了电池的使用寿命, ES 纤维具有良好的耐酸碱性能, 但图 3 反映出电池隔膜在浓硫酸磺化改性的过程中, 其耐碱性能有所下降。这可能是因为引入了亲水的酸性基团的原因。因此, 在保证提高吸湿性的同时, 应将耐碱性控制在可接受的范围内。

3.4 傅里叶变换红外吸收光谱分析

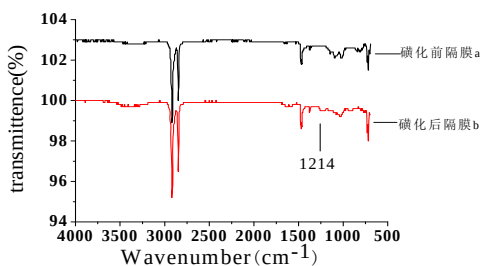
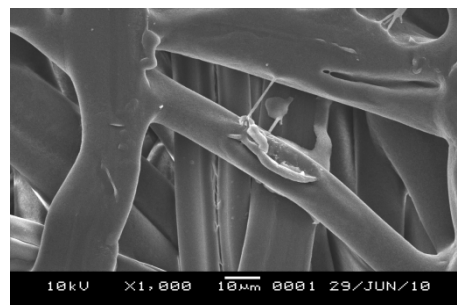


Figure 4. Curve: FTIR comparison of before and after sulfonation treatment of battery separator

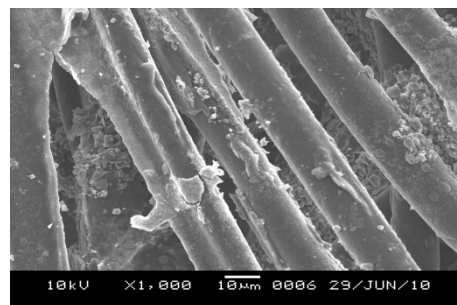
图 4. 电池隔膜磺化前后 FTIR 光谱图

磺化前隔膜 a 和磺化后隔膜 b 的 FTIR 图均在 2917cm^{-1} 、 2848cm^{-1} 、 1472cm^{-1} 、 1376cm^{-1} 、 1026cm^{-1} 、 719cm^{-1} 附近存在吸收谱带, 这些都是聚烯烃的特征吸收谱带^[4]。磺化后隔膜 b 还在 1214cm^{-1} 附近出现了 $\text{R-SO}_2\text{-OH}$ 磺酸基团的吸收谱带, 表明经过磺化处理, 隔膜纤维上引入了亲水的磺酸基团。

3.5 扫描电子显微镜观察



(A) 磺化前



(B) 磺化 40min

Figure 5. Graphs: SEM comparison of before and after sulfonation treatment of battery separator

图 5. 磺化前后电池隔膜的 SEM 图

磺化前后纤维表面的 SEM 结果如图 5 所示。可以看出, 磺化前纤维表面光滑, 磺化后纤维表面粗糙、出现了鼓泡和粒状突起, 且比较均匀地散布在纤维表面。

4 结论

(1) 本文研究了磺化处理对电池隔膜用 ES 复合纤维非织造材料性能的影响, 发现室温下对隔膜进行 20min 的磺化可以较好地提高隔膜的吸碱率和吸碱速度, 有利于碱液在电池隔膜表面的快速浸润, 从而改善了电池的使用性能。

(2) 采用扫描电子显微镜和 FTIR 对磺化前后隔膜的表面微观结构和化学基团进行了表征, 发现磺化后隔膜纤维表面出现了刻蚀和裂纹, FTIR 光谱中出现了与 $\text{R-SO}_2\text{-OH}$ 有关的吸收谱带。

5 致谢

衷心地感谢王洪老师、靳向煜老师在实验和论文

成型的过程中给予的大力帮助。

References (参考文献)

- [1] Jinghui Ran, Xiwen Wang. Study on Alkaline Manganese Battery Separator Produced by Wet Nonwoven[J]. *Shanghai Paper Making*, 2008(2):29-31.
冉景慧, 王习文. 湿法无纺布制备碱锰电池隔膜纸的研究进展[J]. 上海造纸, 2008 (2) : 29-31.
- [2] Huiling Wang. Study on High Performance Battery Separator of MH-Ni Battery [D]. Nanjing Forestry University. 2003-06-01.
王慧丽. 高性能 MH-Ni 电池隔膜纸的研制与开发[D]. 南京林业大学. 2003-06-01
- [3] Kaidong fang, Naicai Cai, Jiliang Xu. One Kind of Battery Separator Sulfonation equipment and treatment process [P]. China: 20081024733.[3].2008-12-30.
方开东, 蔡乃才, 徐继亮. 一种电池隔膜磺化设备及磺化处理工艺[P]. 中国:20081024733.[3].2008-12-30
- [4] Gaowen Zhang, Zhentao Zhou. Synthesis and property of sulfonated poly (ether ether ketone) membrane [J]. *Battery Bimonthly*, 2005, 35(4):292-294
张高文, 周震涛. 磺化聚醚醚酮膜的制备及性能[J]. 电池, 2005, 35(4): 292-294.