

电池隔膜用丙纶非织造布等离子体改性研究

刘波, 王红卫, 谢洪德

(苏州大学材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要:介绍了采用等离子体表面改性技术对电池隔膜用丙纶非织造物进行处理的技术, 并对处理时所涉及的工作参数(放电功率、放电时间、反应压力等)进行了探讨。结果表明, 通过等离子体表面活化后提高了丙纶非织造布的吸碱速度和吸碱率, 从而提升了电池隔膜的性能。

关键词:非织造布; 等离子体; 丙纶; 电池隔膜; 表面改性

中图分类号: TS176.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-2054(2004)03-0016-03

碱性二次电池由于具有充放电次数多、寿命长、可快速充放电、高倍率放电和耐过充等优良性能越来越被人们所重视^[1]。但我国碱性二次电池的质量与进口电池(如松下、东芝等)始终存在很大的差距, 其中电池隔膜的质量问题是重要的原因之一。隔膜是电池的重要组成部分, 它置于正负电极之间, 既可使两极尽量靠近又避免正负极活性物质接触发生短路。隔膜的质量直接影响到电池的性能和寿命^[2]。质量好的二次电池隔膜要求电子绝缘、高度离子导电、薄而均匀、力学强度高、耐强碱和电化学稳定性好、吸湿性能好。

由于非织造布具有高度的化学稳定性(如耐碱、耐氧化)、较好的机械强度及韧性、吸碱速率快、吸碱率高、电解液保持能力强、比电阻小、透气性好等一系列优点, 因而是主要的电池隔膜基材。目前用于二次电池隔膜的基材主要有尼龙纤维、丙纶纤维和维纶纤维等^[3]。

尼龙纤维和维纶纤维隔膜都具有很好的吸碱率和吸液速度, 但其耐碱性和耐氧化性都较差, 限制了电池的寿命; 而丙纶纤维的耐碱性和耐氧化性优良, 在强碱中几乎无重量损失, 且能在较高温度(>70℃)下使用, 是较为理想的电池隔膜基材, 但其吸碱率和吸液速度较差, 这是制约其广泛应用的根本原因^[4]。

为改善丙纶纤维隔膜对电解液的浸润性能, 可采用等离子体改性技术处理电池隔膜。此方法可以

在不损伤隔膜基材机械性能的前提下, 在其表面生成大量的活性基团, 与空气中的氧作用而引进极性基团, 如-COOH、-CO-、-OH等, 使基材表面亲水性增强^[5], 进而提高吸碱性能以达到电池隔膜的性能要求。由于等离子改性过程是在气相真空环境中进行的, 又称为“干式”处理, 在处理过程中无废液排放、无环境污染^[6]。本文探讨了丙纶非织造布在氩等离子体处理中涉及的工作参数对电池隔膜性能的影响。

1 实验

1.1 试验材料

(1) 丙纶非织造布: 德国科德宝 Freudenberg 电池隔膜用丙纶非织造布;

(2) 工作气体: 高纯氩(99.99%), 苏州金宏气体有限责任公司。

1.2 试验设备

(1) HD-1型等离子体处理仪;

(2) 电容耦合外电极型电源, 频率13.56MHz, 苏州鸿达等离子体技术有限公司;

(3) ZDO-2型热电偶真空计, 北京兴华真空仪表厂;

(4) FA1004型电子天平, 上海恒平科学仪器有限公司。

1.3 制样

1.3.1 基材洗涤

将试样置于丙酮溶剂中用超声波振荡清洗, 去除表面的油迹和其它杂质。然后用蒸馏水洗净, 放入50~60℃的烘箱中烘干。

1.3.2 等离子处理

将烘干冷却后的丙纶非织造布悬挂于等离子体

收稿日期: 2004-04-12

作者简介: 刘波(1981-), 男, 苏州大学材料工程学院在读硕士研究生, 主要研究方向为高分子材料表面改性。

处理室内,开启真空抽气阀,待达到一定的真空度后,通入工作气体,将真空度调到所需的工作气压。打开射频电源,处理一定时间后将样品取出。

1.4 性能测试

1.4.1 隔膜吸碱速率的测定

(1) 将处理后的样品裁成尺寸约 10mm × 100mm 的 2 条试样,压平后,将其并排垂直悬挂在纤维湿态试验装置上;

(2) 把试样的底端浸入深度为 5mm 的 40% KOH 溶液中,同时开始记时,测量 10min 后碱液在试样上所爬高度,并求其平均值。

1.4.2 隔膜吸碱量的测定

(1) 根据中华人民共和国电子工业行业标准 SJ/T10171 的碱性电池隔膜性能测试方法,将处理后的样品裁成 40mm × 40mm 试样 3 张,分别称取其质量。然后将试样浸入 40% KOH 溶液中。

(2) 试样在碱液中浸置 4h 后,用镊子夹持试样一角从碱中取出并悬挂 $30 \pm 2s$,待无滴液后称重。

(3) 隔膜的吸碱率的计算

隔膜的吸碱率按式(1)进行计算。取 3 次所得数据的平均值作为测试结果。

$$A = [(G_2 - G_1)/G_1] \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:A—隔膜吸碱率(%);

G_1 —浸碱前质量(g);

G_2 —浸碱后质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 影响电池隔膜吸碱速率和吸碱量的因素

氩气是最常用的非反应性气体,该气体原子不直接进入到高聚物材料表面的大分子链中,但由于这些非反应性气体等离子体中高能粒子轰击材料表面时传递能量,使材料表面活化而产生大量自由基。

2.1.1 等离子体放电功率

工作气体氩气的压强保持在 30Pa,处理时间 3min,图 1 和图 2 分别为放电功率对吸碱速率和吸碱量的影响曲线。由图 1 和图 2 可见随着放电功率的增加,吸碱速率和吸碱量迅速增大到一定值后开始减小,最佳反应功率在 30~50W 范围。吸碱速率和吸碱量的变化趋势证明了等离子体与基材表面的作用主要为基团的活化、交联和表面刻蚀的相互竞争。在较低的功率下,等离子体中带电粒子的自身能量较小,活化作用大于交联刻蚀作用。随着功率的增大,带电粒子能量增大,交联刻蚀作用占据了主导,导致活性基团数量下降,结果造成吸碱速率和吸碱量先升后降的变化趋势。

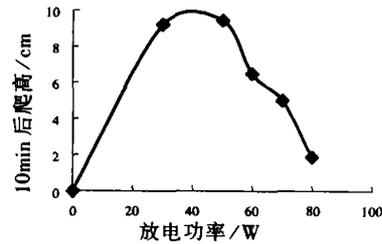


图 1 Ar 放电功率对吸碱速率的影响

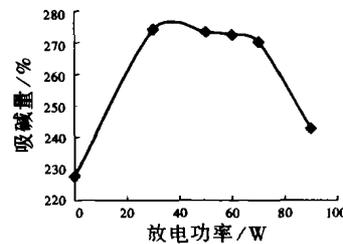


图 2 Ar 放电功率对吸碱量的影响

2.1.2 等离子体放电时间

氩气的压强保持在 30Pa,处理功率固定为 50W。图 3 和图 4 显示了放电时间对吸碱速率和吸碱量的影响。可以看出,起初几分钟内吸碱速率和吸碱量有明显的提高,但随着处理时间的继续增加,两者都没有大的变化,趋于平稳。最佳放电时间为 3~4min。这可能是由于在适当功率下,随着处理时间的增加,基材表面的活性基团数目逐渐增加直至饱和,因此吸碱速率和吸碱量随处理时间的增加先迅速增大后趋于平稳。

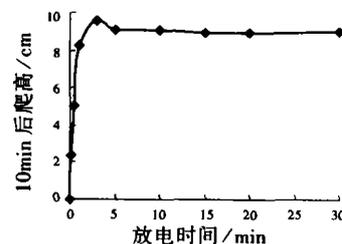


图 3 Ar 放电时间对吸碱速率的影响

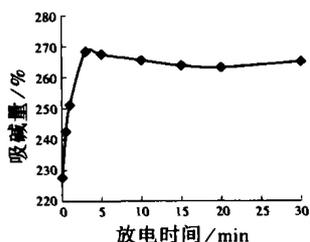


图4 Ar放电时间对吸碱量的影响

2.1.3 等离子体工作压强

氩气处理功率固定为50W,处理时间3min。图5和图6的变化曲线表明吸碱速率和吸碱量随工作压强增大也呈现先增大后减小的变化趋势。起初在较低工作压力下,氩气分子数量较少,从而带电粒子的数量也有限,进而在固定时间内影响了基团活化几率。而当压强过大时,氩气分子数目增多,导致带电粒子间距减小,动能减弱,影响了活化效果。因此最佳工作压力在30Pa左右。

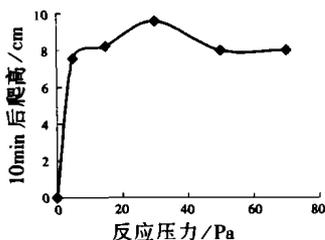


图5 Ar工作压强对吸碱速率的影响

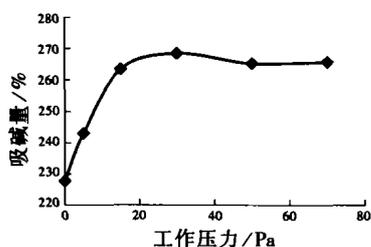


图6 Ar工作压强对吸碱量的影响

2.2 Ar等离子体处理后的时效性

上述结果可知,经过Ar等离子体处理后的试样吸碱速率和吸碱量都有了明显的提高和改善;但是只通入氩气等离子体处理后的试样,放置一段时间,会产生吸碱速率和吸碱量的衰退,被认为是由于

高分子链的运动,表面引入的极性基团会发生迁移潜入材料内部^[7],处理效果会随着时间的推移而衰退。以功率改变对爬高影响为例,试样处理条件为氩气压强30Pa,处理时间3min,试样1的处理功率为30W,试样2的处理功率为50W,试样3的处理功率为70W,试样4的处理功率为80W。

图7中A表示的是刚处理后试样十分钟后的爬高,B表示的是60天后各试样10min后的爬高。由图7可见,对试样刚处理后与放置60天后的爬高做比较,可以看出10min后各试样的爬高高度都有所下降。

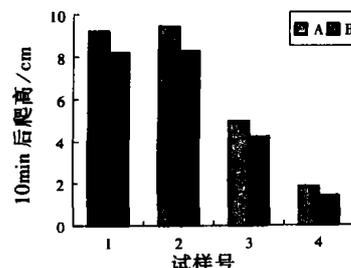


图7 Ar处理时效比较

为解决以上问题,可以在基材表面生成大量的活性基团后,再利用等离子体引发接枝聚合技术,对这些活性基团进行“固定”,即在表面以化学结合的方式接枝亲水性聚合物,可以达到更为长效的改性目的。

3 结论

3.1 经过氩气进行等离子体表面改性处理,可以提高丙纶非织造布的吸碱速率和吸碱量。

3.2 确定了氩等离子体处理的较佳工作参数为压强30Pa、放电功率40W、处理时间3min。

参考文献:

- [1] 张春林. 密封型碱性镉—镍电池隔膜纸综述[J], 浙江造纸, 1992, (4): 24.
- [2] 靳向煜. 中国纺织大学非织造技术工艺研究论文集. 上海: 中国纺织大学出版社, 1997, 88~89.
- [3] 张春林. 非织造布电池隔膜概述[J], Technical Investigation, 1999.
- [4] 许景秀, 郭乘臣. 非织造布蓄电池隔膜材料及其工艺介绍[J], 非织造布, 2002, (4): 11~14.
- [5] 蔡兵, 李瑞霞. 等离子体处理对非织造布表面润湿性的效应[J], 四川大学学报, 2001, (1): 91~94.
- [6] 王国全, 王秀芬. 聚合物改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [7] 李瑛, 茅素芳. 高分子薄膜等离子体表面改性的研究[J], 功能材料, 1995, (5): 26.