

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20220061

酚醛纤维/芳纶浆粕电池隔膜材料的制备及其性能

王 慧, 欧章明, 薛 奎, 窦文芳, 刘泽华

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘 要: 将酚醛纤维(PF)与芳纶浆粕(AP)以一定的比例混合抄造成纸, 经过酚醛树脂甲醇溶液浸渍、热压处理得到 PF/AP 电池隔膜材料, 研究纤维配比、酚醛树脂甲醇溶液质量分数以及热压条件对 PF/AP 电池隔膜材料力学性能、孔性能、热稳定性以及阻燃性能的影响。结果表明: 在 $m_{PF} : m_{AP} = 4 : 6$ 、酚醛树脂甲醇溶液质量分数 7%、热压温度 180 °C、热压压力 10 MPa、热压时间 3 min 时, PF/AP 电池隔膜材料的耐破指数为 1.20 kPa·m²/g, 抗张指数为 24.67 N·m/g。此外, PF/AP 电池隔膜材料具有较高的热分解温度、优异的热尺寸稳定性以及优异的阻燃性能。

关键词: 酚醛纤维; 芳纶浆粕; 电池隔膜材料; 热稳定性; 阻燃性能

中图分类号: TS761.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2022)05-0008-07

Preparation and Properties of PF/AP Battery Separator Material

WANG Hui, OU Zhangming, XUE Kui, DOU Wenfang, LIU Zehua

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Light Industry Science and Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: PF/AP battery separator material is a mixture of phenolic fiber and aramid pulp in a certain proportion, which is impregnated by phenolic resin methanol solution and hot pressed. The effects of fiber ratio, the mass fraction of methanol solution of phenolic resin, hot pressing conditions on the mechanical properties, pore porosity, thermal stability and flame retardancy of PF/AP battery separator material were studied. The results showed that when $m_{PF} : m_{AP} = 4 : 6$, the mass fraction of methanol solution of phenolic resin was 7%, the hot pressing temperature was 180 °C, the hot pressing pressure was 10 MPa and the hot pressing time was 3 min, the bursting index of PF/AP battery separator material was 1.20 kPa·m²/g and the tensile index was 24.67 N·m/g. Moreover, the PF/AP battery separator material has high thermal decomposition temperature and excellent thermal dimensional stability with excellent flame retardant properties.

Key words: phenolic fiber; aramid pulp; battery separator material; thermal stability; flame retardant performance

1968 年, Economy 等^[1]首次对制备酚醛纤维的技术进行专利申请, 并在 1972 年被授予专利权。1972 年, 美国金刚砂公司联合日本三菱公司和钟纺公司成功实现了酚醛纤维(PF)的产业化生产, 商品名为“Kynol”^[2]。酚醛纤维是以热塑性酚醛树脂为原料, 经过熔融纺丝、交联固化处理得到的高度交联的高分子化合物(交联程度大于 85%), 其极限氧指数(LOI)为 30~34^[3], 具有优异的阻燃性能。酚醛纤维最突出的特点是能暴露在 2 500 °C 的火焰中不延燃且呈现为

炭化现象, 瞬时耐超高温性能好。酚醛纤维的交联结构导致其在较高温度下也不会熔融, 收缩率很小, 并且它成本低廉, 可根据不同用途与其他无机或有机纤维混合制备纸基功能材料^[4-6]。目前酚醛纤维已广泛应用于国防、宇航、纺织、冶金等领域^[7-8]。

芳纶纤维是由芳香族聚酰胺树脂纺丝制备的高性能合成纤维, 具有密度低、模量高、耐腐蚀、耐高温、绝缘且阻燃等优异性能^[9-10]。芳纶纤维可广泛用于制备绝缘材料、次受力结构材料以及各种耐高温隔热

收稿日期: 2022-03-15; 修回日期: 2022-07-07

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0308200)

作者简介: 王 慧(1997—), 山东德州人, 硕士研究生; 通信作者: 刘泽华, 副研究员, zehual@tust.edu.cn

材料等^[11-13]。对芳纶纤维表面进行原纤化处理后可制得芳纶浆粕(AP), 芳纶浆粕具有芳纶纤维绝大部分的优异性能。此外, 芳纶浆粕具有丰富的微纤维毛羽, 比表面积为 $7 \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均长度为 $2.0 \sim 2.5 \text{ mm}$, 长径比为 $60 \sim 120$, 因此芳纶浆粕具有很强的附着力和黏合力, 在与其他材料复合时能产生较强的机械嵌合力^[14-15]。

电池隔膜作为电池的“心脏”可以实现离子传输, 将正负极隔绝开, 防止电池正负极直接接触后发生短路进而引发安全事故。参考美国先进电池联盟(USABC)规定的锂离子电池隔膜性能参数, 隔膜的厚度应该在保证电池的机械性能的前提下越薄越好, 大功率、大电流电池, 如电动汽车电池的隔膜厚度一般为 $40 \mu\text{m}$ 及以上; 且隔膜应具有优异的机械强度、化学稳定性、高孔隙率、合适的孔径大小和孔径分布; 此外, 隔膜应该具有优异的热稳定性, 通常情况下, 要求隔膜在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中加热 1 h 后, 其热收缩率必须小于 5% ^[16-17]。

近年来, 电池爆炸和着火等安全事故频发, 这主要是因为电池不正常工作导致电池内部温度持续升高, 隔膜受热收缩变形或熔化导致正负极接触发生短路, 最终引发安全事故。因此, 选择合适的材料制备具有优异的耐温性能、阻燃性能的高性能电池隔膜对我国隔膜产业具有十分重要的意义。

本研究结合酚醛纤维和芳纶浆粕的优势, 以这两种纤维为主要原料, 通过湿法造纸工艺和热压成型工艺制备酚醛纤维/芳纶浆粕电池隔膜材料(PF/AP 电池隔膜材料), 探讨了酚醛纤维与芳纶浆粕的质量比、热压成型工艺、浸渍工艺对电池隔膜材料性能的影响, 实验结果可为高性能电池隔膜材料的制备提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

酚醛纤维(直径 $23 \mu\text{m}$), 实验室自制; 芳纶浆粕(纤维长度 $1.0 \sim 3.0 \text{ mm}$, 直径 $10.0 \mu\text{m}$), 中蓝晨光化工有限公司; 酚醛树脂甲醇溶液, 青州恒威材料科技有限公司; 聚氧化乙烯(PEO), 分析纯, 相对分子质量 2×10^6 , 天津众立生物科技有限公司。

73-18 型标准疏解机、SE051 型标准厚度仪、02969920 型耐破度测试仪、B0660005 型电脑抗张试验机, 瑞典 Lorentzen & Wettre 公司; M10097 型快速纸页成型器, 德国 Karl Frank GmbH 公司; POROLUX

100FM 型毛细管流动孔径分析仪, 比利时 Porometer 公司; JSM-IT300 LV 型扫描电子显微镜, 日本 JEOL 电子仪器公司; HY-65 THL 型平板硫化机, 上海恒驭仪器有限公司; ZB Y-1 型阻燃纸和纸板燃烧试验仪, 南京宏达试验仪器应用研究所; SDT650 型同步热分析仪, 美国 TA 公司。

1.2 PF/AP 电池隔膜材料的制备

PF/AP 电池隔膜材料的制备过程如图 1 所示, 制备过程主要包括原料混合疏解、原纸成型、真空干燥、原纸浸渍、热压。

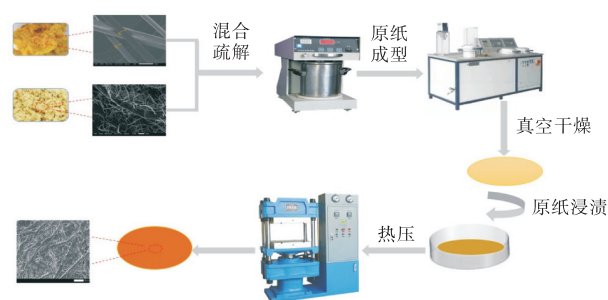


图 1 PF/AP 电池隔膜材料的制备过程

Fig. 1 Preparation process of PF/AP battery separator material

1.2.1 原料混合疏解

将酚醛纤维和芳纶浆粕以酚醛纤维质量分数为 $10\% \sim 70\%$ 的比例加入标准疏解机中, 并调节浓度至 1.5% , 疏解 $20\,000$ 转。

1.2.2 原纸成型

向疏解后的浆料中加入质量为绝干浆质量 0.5% 的 PEO, 充分混合均匀, 采用快速纸页成型器进行抄造, 定量为 50 g/m^2 , 将湿纸幅放入真空干燥器中, $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 5 min 。

1.2.3 原纸浸渍

将纸样放在质量分数为 $4\% \sim 19\%$ 的酚醛树脂甲醇溶液(后文简称酚醛树脂溶液)中浸渍, 浸渍时间 1 min , 干燥后称量样品质量, 计算上胶量。

$$P = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 为纸样上胶量, %; m_1 为未浸渍纸样的质量, g; m_2 为浸渍并干燥后纸样的质量, g。

1.2.4 热压

采用平板硫化机对浸渍并干燥后的纸样进行热压处理, 热压压力 $4 \sim 13 \text{ MPa}$ 、热压温度 $140 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$ 、热压时间 $3 \sim 10 \text{ min}$ 。热压后的隔膜材料在 $(23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(50 \pm 2)\%$ 的国际标准恒温、恒湿条件下平衡 24 h 后进行性能检测。

1.3 性能检测

1.3.1 微观形貌观察

使用扫描电子显微镜观察浸渍固化处理前后的材料的微观形貌与结构. 取少量样品平铺在样品台的导电胶上, 将其置于真空环境中进行3次喷金处理(喷金时间设定为60 s), 最后将样品台放入观察室内进行测试, 测试电压为10.0 kV.

1.3.2 热性能分析

采用SDT650型同步热分析仪对材料进行热重分析, 获得测试样品的热失重(TG)曲线及热重微分(DTG)曲线. 测试条件: 空坩埚基线校正, 测量温度从室温升到800 °C, 升温速率为10 °C/min; 采用氮气氛围, 氮气流量为20 mL/min.

采用热收缩率对高温条件下隔膜材料的热稳定性进行表征. 在测试过程中, 将PF/AP电池隔膜材料和PP隔膜裁剪成边长为20 mm的正方形; 将裁剪后的隔膜材料放置在高温烘箱中, 在不同的温度下加热1 h; 冷却后对隔膜材料的尺寸进行测量, 并计算隔膜材料的热收缩率.

$$\phi = \frac{S_0 - S_1}{S_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ϕ 为隔膜材料的热收缩率, %; S_0 、 S_1 分别为热处理前后隔膜材料的面积, m^2 .

1.3.3 阻燃性能表征

按照GB/T 14656—2009《阻燃纸和纸板燃烧性能试验方法》^[18], 使用ZB Y-1型阻燃纸和纸板燃烧试验仪进行垂直燃烧实验, 气源为甲烷.

1.3.4 力学性能的检测

隔膜材料的抗张强度、耐破度分别按照GB/T 12914—2018《纸和纸板 抗张强度的测定 恒速拉伸法(20 mm/min)》、GB/T 454—2020《纸 耐破度的测定》进行测试.

1.3.5 孔隙率和孔径的测定

隔膜材料孔隙率的测定采用吸液法^[19], 切取边长为20 mm的正方形隔膜材料, 称量其质量, 将其浸泡在装有正丁醇的密闭容器中1 h后取出, 用滤纸吸去表面多余液体后称量其质量, 计算孔隙率.

$$\varepsilon = \frac{(m_w - m_d)\rho_1}{\rho_1 m_w + (\rho_1 - \rho_2)w_d} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ε 为隔膜材料的孔隙率, %; m_w 为浸泡后纸样的湿质量, g; m_d 为隔膜材料的干质量, g; ρ_1 为干燥隔膜材料的密度, g/cm^3 ; ρ_2 为正丁醇的密度, g/cm^3 .

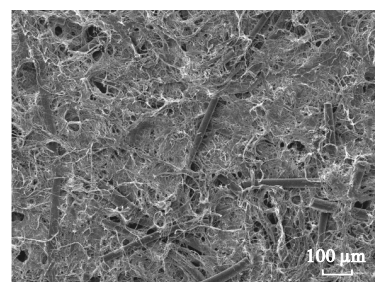
按照GB/T 2679.14—1996《过滤纸和纸板最大孔径的测定》中的要求, 使用毛细管流动孔径分析

仪, 进行隔膜材料孔径的测定.

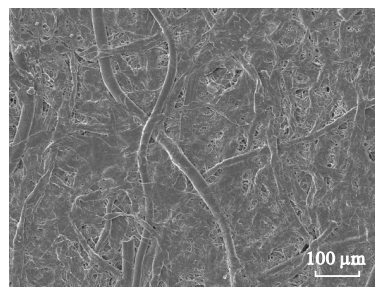
2 结果与讨论

2.1 PF/AP 电池隔膜材料的表面结构

类似于芳纶纸, PF/AP 电池隔膜材料具有复杂的网状结构. 在 $m_{PF} : m_{AP} = 4 : 6$ 、酚醛树脂溶液质量分数7%、热压时间3 min、热压温度180 °C、热压压力13 MPa的条件下制备PF/AP电池隔膜材料, 采用扫描电子显微镜观察浸渍固化前后PF/AP电池隔膜材料的表面, 结果如图2所示.



(a) 原纸



(b) 浸渍固化后

图2 浸渍固化前后隔膜材料的表面形貌对比

Fig. 2 Comparison of surface morphology of separator material before and after impregnation curing

由图2可见: 酚醛纤维作为骨架纤维, 均匀分布在纸页中, 部分纤维经过热压处理后, 因高温高压而发生形变, 一定程度上增大了纤维间的接触面积, 更有利于增强纤维间的结合力. 芳纶浆粕作为黏结纤维, 分布在酚醛纤维周围, 丰富的微纤维毛羽像黏合剂一样将酚醛纤维包裹固着在里面. 此外, 酚醛树脂浸渍固化处理增强了纤维间的结合, 形成了一种类似钢筋-混凝土的结构, 这种结构能够保证电池隔膜材料具备优异的力学性能.

2.2 PF/AP 电池隔膜材料的热性能

2.2.1 热重分析

热稳定性是电池隔膜材料非常重要的性能指标之一. 当电池过充电、大功率放电或遭受猛烈撞击

时, 电池内部会发生局部不正常放热, 温度持续升高会引发隔膜收缩甚至熔化, 电池正负极接触就会发生短路并引发电池着火或爆炸。

在不同纤维配比、酚醛树脂溶液质量分数 7%、热压时间 3 min、热压温度 180 °C、热压压力 13 MPa 条件下制备 PF/AP 电池隔膜材料。PF/AP 电池隔膜材料的 TG 及 DTG 曲线如图 3 所示。由图 3 可知: 室温至 240 °C 时, 电池隔膜材料中水分和其他小分子挥发, 失重较小(只有 3% 左右); 当温度在 512 °C 以上时, 芳纶浆粕出现分解, 温度持续稳定上升至 800 °C 时, 剩余物质量分数为 38.82%; 而酚醛纤维在 250 °C 时开始缓慢分解, 当温度持续稳定上升至 800 °C 时, 剩余物质量分数仍有 55.22%。随着酚醛纤维在纸页中用量的增加, 初始分解温度和最大热分解温度逐渐降低, 在 540 ~ 620 °C 时, 热失重速率较快。4 个样品质量损失 50% 时的温度均大于 600 °C, 在 800 °C 时, 剩余物质量分数仍在 40% 以上, 这说明制备的电池隔膜材料具有优异的热稳定性。

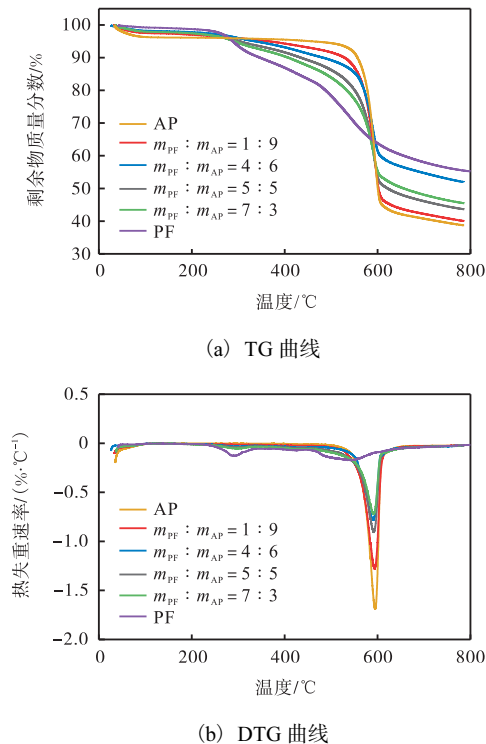


图 3 PF/AP 电池隔膜材料的 TG 及 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of PF/AP battery separator material

2.2.2 热收缩性分析

在不同纤维配比、酚醛树脂溶液质量分数 7%、热压时间 3 min、热压温度 180 °C、热压压力 13 MPa 条件下制备的 PF/AP 电池隔膜材料分别在 90、120、

150 °C 连续加热 1 h, 根据冷却前后测量尺寸的变化, 计算热收缩率, 并且与商业聚丙烯隔膜进行对比, 结果见表 1。

表 1 PF/AP 电池隔膜材料与聚丙烯隔膜不同温度加热后的热收缩率

Tab. 1 Thermal shrinkage of PF/AP battery separator material and polypropylene membrane after heating at different temperatures

样品	热收缩率/%		
	90 °C	120 °C	150 °C
聚丙烯隔膜	9.75	32.00	51.25
PF/AP 隔膜材料 ($m_{PF} : m_{AP} = 1 : 9$)	0	0	2.49
PF/AP 隔膜材料 ($m_{PF} : m_{AP} = 2 : 8$)	0	0	1.00
PF/AP 隔膜材料 ($m_{PF} : m_{AP} = 3 : 7$)	0	0	1.00
PF/AP 隔膜材料 ($m_{PF} : m_{AP} = 4 : 6$)	0	0	0
PF/AP 隔膜材料 ($m_{PF} : m_{AP} = 5 : 5$)	0	0	2.49
PF/AP 隔膜材料 ($m_{PF} : m_{AP} = 6 : 4$)	0	0	1.00
PF/AP 隔膜材料 ($m_{PF} : m_{AP} = 7 : 3$)	0	0	3.47

由表 1 可知: PF/AP 电池隔膜材料在 90、120 °C 条件下连续加热 1 h 后, 尺寸未发生变化, 在 150 °C 条件下热收缩率也均小于 3.5%, 表现出优异的热稳定性; 而聚丙烯隔膜在 90 °C 条件下处理后, 热收缩率就高达 9.75%, 150 °C 条件下热收缩率已经达到 51.25%。PF/AP 电池隔膜材料经过 1 h 热处理后, 几乎不会发生收缩变形, 这对保证电池在工作过程中的安全性具有十分重要的意义。

2.3 PF/AP 电池隔膜材料的阻燃性能

在不同纤维配比、酚醛树脂溶液质量分数 7%、热压时间 3 min、热压温度 180 °C、热压压力 13 MPa 条件下制备的 PF/AP 电池隔膜材料, 按照 GB/T 14656—2009《阻燃纸和纸板燃烧性能试验方法》进行燃烧实验, 实验结果见表 2。

表 2 不同纤维配比的电池隔膜材料的燃烧实验结果

Tab. 2 Results of burning test of PF/AP battery separator material with different fiber ratios

$m_{PF} : m_{AP}$	平均续燃时间/s	平均灼燃时间/s	平均炭化长度/mm
1 : 9	0	0	55
2 : 8	0	0	67
3 : 7	0	0	96
4 : 6	0	0	58
5 : 5	0	0	71
6 : 4	0	0	85
7 : 3	0	0	75

由表 2 可知: 不同纤维配比下的隔膜材料在燃烧过程中平均续燃时间和平均灼燃时间均为 0 s, 平均炭化长度均小于 115 mm, 实验结果符合 GB/T 14656—2009《阻燃纸和纸板燃烧性能试验方法》的

性能要求(平均续燃时间 ≤ 5 s, 平均灼燃时间 ≤ 60 s, 平均炭化长度 < 115 mm), 因此 PF/AP 电池隔膜材料具有优异的阻燃性能。

2.4 纤维对比对 PF/AP 电池隔膜材料强度的影响

隔膜的机械强度低, 有可能造成锂枝晶穿透隔膜引发安全事故, 因此, 为了保障电池的安全性能和使用寿命, 应该选择合适的纤维配比提高隔膜的机械强度。在不同纤维配比、酚醛树脂溶液质量分数 7%、热压时间 3 min、热压温度 180 °C、热压压力 13 MPa 条件下制备的 PF/AP 电池隔膜材料的抗张指数和耐破指数检测结果如图 4 所示。由图 4 可知: 随着酚醛纤维配比的增加, 隔膜材料的抗张指数和耐破指数均总体呈现先上升后下降的趋势, 在 $m_{PF} : m_{AP} = 4 : 6$ 时达到最大。这是因为随着酚醛纤维不断增多, 酚醛纤维能更大程度地发挥“骨架”作用, 芳纶浆粕将酚醛纤维紧密包裹缠绕, 二者共同形成的整体网络结构有利于增加隔膜材料的物理强度。而酚醛纤维继续增加, 芳纶浆粕的比例降低, 因此芳纶浆粕的交织缠绕现象减少, 黏结作用减弱, 隔膜材料的物理强度下降。为保证电池隔膜材料正常工作所需的机械强度, 选取抗张指数和耐破指数最高的 $m_{PF} : m_{AP} = 4 : 6$ 的配比, 进行后续的实验研究。

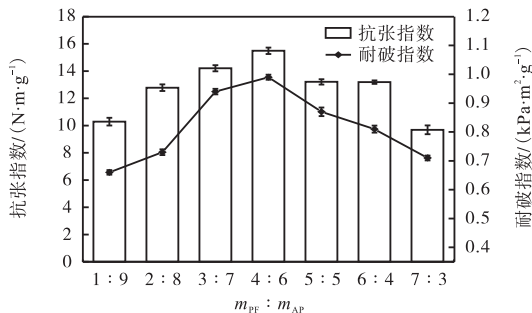


图 4 纤维对比对电池隔膜材料抗张指数和耐破指数的影响

Fig. 4 Influence of fiber ratio on tensile index and burst index of battery separator material

2.5 酚醛树脂溶液质量分数对 PF/AP 电池隔膜材料性能的影响

2.5.1 力学性能

选择 $m_{PF} : m_{AP} = 4 : 6$ 的纤维配比、热压时间 3 min、热压温度 180 °C、热压压力 13 MPa, 在酚醛树脂溶液质量分数 4% ~ 19% 的范围内研究酚醛树脂溶液质量分数对 PF/AP 电池隔膜材料力学性能的影响, 不同质量分数下 PF/AP 电池隔膜材料的上胶量和厚度情况见表 3, 力学性能检测结果如图 5 所示。由表 3 可知: 随着酚醛树脂溶液质量分数的增加, 浸

渍后隔膜材料的上胶量和厚度相应增加。

表 3 酚醛树脂溶液质量分数对隔膜材料的上胶量和厚度的影响

Tab. 3 Effect of mass fraction of phenolic resin solution on the amount and thickness of separator material

酚醛树脂溶液质量分数/%	上胶量/%	厚度/ μm
4	13.69	100
7	21.40	102
10	35.70	106
13	44.77	113
16	52.20	114
19	63.50	118

实验中对未浸渍的纸样进行检测时发现, 纸样的机械强度过低, 甚至无法裁切。由图 5 可知: 随着酚醛树脂溶液质量分数的增加, 隔膜材料的抗张指数和耐破指数均呈现上升趋势。酚醛树脂作为一种重要的黏结剂, 在高温固化交联后, 能够提供材料所需的机械强度和耐热性^[20]。浸渍后酚醛树脂填充在酚醛纤维和芳纶浆粕形成的三维网状结构中, 高温下酚醛树脂发生交联反应, 从线型结构固化成网状结构, 提高了材料间的界面结合效果, 使材料形成了更加紧密的结构。这也可以通过 PF/AP 电池隔膜材料的扫描电子显微镜图像(图 2)得到验证。

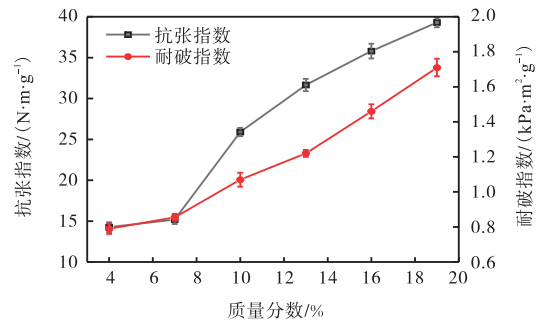


图 5 酚醛树脂溶液质量分数对隔膜材料抗张指数和耐破指数的影响

Fig. 5 Effect of mass fraction of phenolic resin solution on the tensile index and rupture index of separator material

2.5.2 孔性能

合适的孔径能够保证电流密度的平稳, 使电池运行稳定。孔径过大, 电池内部的局部电流密度过大, 容易形成锂枝晶, 锂枝晶生长时容易刺穿隔膜, 从而导致正负极直接接触发生短路, 进而引发安全问题, 因此隔膜材料的孔径大小对电池的安全性能十分重要。由于 PF/AP 电池隔膜材料中的酚醛纤维直径较大、韧性较差, 热压时也不能熔融, 纤维间结合不完全, 从而导致纸基结构相对疏松。在 $m_{PF} : m_{AP} =$

4 : 6、热压时间 3 min、热压温度 180 °C、热压压力 13 MPa 的条件下,用质量分数为 4% ~ 19% 的酚醛树脂溶液浸渍纸样,制备 PF/AP 电池隔膜材料,测定隔膜材料的孔隙率和孔径分布,结果如图 6 所示。

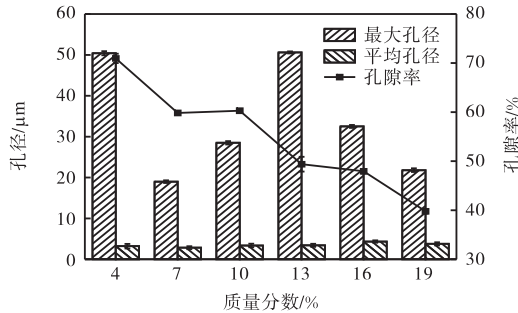


图 6 酚醛树脂溶液质量分数对隔膜材料孔性能的影响
Fig. 6 Effect of the mass fraction of phenolic resin solution on the pore properties of separator material

由图 6 可知:随着酚醛树脂溶液质量分数的增加,隔膜材料的孔隙率呈逐渐减小的趋势,这是因为酚醛树脂能填补到纸样疏松的孔隙中,因此孔隙体积占纸样总体积的百分比减小,隔膜材料的孔隙率减

小;隔膜材料的最大孔径分布无明显规律,这是由于电池隔膜材料的表面可能存在一定的缺陷和孔洞;当酚醛树脂溶液质量分数由 4% 增加至 7% 时,平均孔径减小,这是因为随着上胶量的增加,酚醛树脂能填补更多尺寸较大的孔洞;但酚醛树脂溶液质量分数继续增加,虽然上胶量持续增大,但由于流动性变弱,不能均匀地分散在材料中,使部分大孔保留,导致最大孔径和平均孔径变大.考虑到电池隔膜材料在应用过程中要为离子传输提供通道,应具有较高的保液能力,在保证高孔隙率的同时应该尽量减小平均孔径,因此选取酚醛树脂溶液质量分数为 7%,此条件下浸渍后的隔膜材料的孔隙率达到 59.97%,最大孔径 19.0 μm,平均孔径 2.85 μm,综合性能优异。

2.6 热压对 PF/AP 电池隔膜材料力学性能的影响

在 $m_{PF} : m_{AP} = 4 : 6$ 、酚醛树脂溶液质量分数为 7% 的条件下,选取影响电池隔膜材料强度性能的 3 个主要因素即热压时间、热压温度和热压压力,且每个因素选取 3 个水平,设计了正交实验探讨最佳的热压条件,结果见表 4—表 6。

表 4 热压处理的正交实验检测结果

Tab. 4 Orthogonal test results of hot pressing treatment

序号	A(时间/min)	B(温度/°C)	C(压力/MPa)	耐破指数/(kPa·m ² ·g ⁻¹)	抗张指数/(N·m·g ⁻¹)
1	3	140	4	0.88	20.67
2	3	160	8	0.80	13.50
3	3	180	13	1.16	23.67
4	6	140	8	0.63	15.50
5	6	160	13	1.07	22.83
6	6	180	4	0.79	21.00
7	10	140	13	1.00	19.17
8	10	160	4	0.79	15.33
9	10	180	8	1.02	22.00

表 5 热压工艺对耐破指数影响的极差分析

Tab. 5 Range analysis of influence of hot pressing process on burst index

因素	A	B	C
K_1	2.84	2.51	2.46
K_2	2.49	2.66	2.45
K_3	2.81	2.97	3.23
极差	0.35	0.46	0.78

表 6 热压工艺对抗张指数影响的极差分析

Tab. 6 Range analysis of influence of hot pressing process on tensile index

因素	A	B	C
K_1	57.84	55.34	57.00
K_2	59.33	51.66	51.00
K_3	56.50	66.67	65.67
极差	2.83	15.01	14.67

由表 5 可知:不同因素对耐破指数的影响主次是热压压力 > 热压温度 > 热压时间,最优方案是 $A_1B_3C_3$;由表 6 可知:不同因素对抗张指数的影响主次是热压温度 > 热压压力 > 热压时间,最优方案是 $A_2B_3C_3$;热压时间对耐破指数和抗张指数的影响均排在第三位,但显然 A_1 对耐破指数的影响大于 A_2 对抗张指数的影响,所以选择 A_1 ;热压温度对耐破指数和抗张指数的影响分别排在第二位和第一位,但均为 B_3 最优,所以选择 B_3 ;热压压力对耐破指数和抗张指数的影响分别排在第一位和第二位,但均为 C_3 最优,所以选择 C_3 .由极差分析结果可知最佳的热压条件是 $A_1B_3C_3$,即热压时间 3 min、热压温度 180 °C、热压压力 13 MPa,此条件下隔膜材料的耐破指数和抗张指数最大.经过进一步的实验验证,最佳热压工艺条

件可调整为:热压温度 180 °C、压力 10 MPa、时间 3 min,利用该条件制备的 PF/AP 电池隔膜材料的耐破指数为 1.20 kPa·m²/g,抗张指数为 24.67 N·m/g,孔隙率为 62.00%,平均孔径为 1.57 μm,厚度为 80 μm,材料性能优异。

3 结 论

PF/AP 电池隔膜材料最佳制备工艺条件为: $m_{PF} : m_{AP} = 4 : 6$ 、酚醛树脂溶液质量分数 7%、热压温度 180 °C、热压压力 10 MPa、热压时间 3 min. 该条件下制备的 PF/AP 电池隔膜材料的耐破指数为 1.20 kPa·m²/g,抗张指数为 24.67 N·m/g,孔隙率为 62.00%,平均孔径为 1.57 μm,厚度为 80 μm. 所制备的 PF/AP 电池隔膜材料具有优异的热稳定性和阻燃性能,能保证电池工作过程中的安全性,满足电池隔膜材料的基本要求,在电池隔膜研发领域具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] ECONOMY J, CLARK R A. Fibers from novolacs: US3650102 A[P]. 1972-03-21.
- [2] 杨金莲. 酚醛纤维纺纱工艺优化及其织物性能评价[D]. 天津:天津工业大学,2015.
- [3] 郑瑾,王冬爽,任东雪,等. 酚醛纤维的湿法纺丝及其性能[J]. 上海纺织科技,2021,49(8):48-51.
- [4] 任蕊,皇甫慧君,王燕,等. 酚醛纤维及其性能的研究[J]. 应用化工,2013,42(3):539-542.
- [5] 柳春艳,吕华,吕虎,等. 酚醛纤维的研究进展及应用[J]. 广州化工,2011,39(2):40-41.
- [6] CHULUDA P A. Carbon fiber/flame-resistant organic fiber sheet as a friction material: US4256801A[P]. 1981-03-17.
- [7] 张海娥,付业伟,李贺军,等. 酚醛纤维增强纸基摩擦材料的性能研究[J]. 摩擦学学报,2014,34(3):311-318.
- [8] 王慧,欧章明,薛奎,等. 酚醛纤维的制备、性能及其应用研究进展[J]. 天津造纸,2020,42(3):16-21.
- [9] 刘俊华,张美云,陆赵情,等. 对位芳纶纤维的动态力学分析[J]. 中国造纸学报,2013,28(4):1-4.
- [10] 徐振,由久浩,沈道安,等. 阔叶木浆/间位芳纶沉析纤维电池隔膜材料的制备及其性能研究[J]. 中国造纸,2021,40(8):20-26.
- [11] 张小伟,刘淑鹏. 芳纶纤维/云母复合绝缘纸制备技术研究[J]. 中国造纸学报,2014,29(4):19-22.
- [12] 于安军,范志平,靳高岭,等. 对位芳纶浆粕纤维的应用研究进展[J]. 高科技纤维与应用,2021,46(2):62-67.
- [13] ZHANG J W, TENG C Q. Nondestructive growing nano-ZnO on aramid fibers to improve UV resistance and enhance interfacial strength in composites[J]. Materials & design, 2020, 192: 108774.
- [14] 闫智敬,马少华,付坤,等. 芳纶表面改性及其与丁腈橡胶复合材料的性能研究[J]. 材料导报,2016,30(20):116-121.
- [15] OH J H, BAE J H, KIM J H, et al. Effects of Kevlar pulp on the enhancement of cryogenic mechanical properties of polyurethane foam[J]. Polymer testing, 2019, 80: 106093.
- [16] HUANG X S. Separator technologies for lithium-ion batteries[J]. Journal of solid state electrochemistry, 2011, 15(4):649-662.
- [17] PRASANNA K, LEE C W. Physical, thermal, and electrochemical characterization of stretched polyethylene separators for application in lithium-ion batteries[J]. Journal of solid state electrochemistry, 2013, 17(5):1377-1382.
- [18] 中华人民共和国公安部. 阻燃纸和纸板燃烧性能试验方法:GB/T 14656—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [19] 王姗姗. 聚酰亚胺/纤维素锂电池隔膜纸的纸页结构及性能研究[D]. 济南:齐鲁工业大学,2019.
- [20] 陈杰. 高性能纤维复合纸基摩擦材料的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2014.

责任编辑:周建军