

探索锂离子电池隔膜安全性测试新标准



济南兰光机电技术有限公司

锂离子电池通常由正极、负极、隔膜、电解液和外壳组成,锂离子通过在正负极之间不断的嵌入与脱嵌完成了电池的充放电工作。相比传统电池,锂离子电池轻薄、容量大、内阻小、放电特性佳,已经规模应用于小型电子产品,在电动车、储能领域成为最有竞争力的候选产品。然而,近年来锂离子电池发生爆炸伤人的安全事故屡见不鲜,如 2009 年北京一居民被正在充电的手机炸伤,再如同年销往美国的锂离子电池在航空运输中突然自燃,险些酿成悲剧。上述种种事故使得锂离子电池的使用安全性被广泛关注。经研究发现,锂离子电池内部短路、瞬间大电流放电极易引发爆炸,而电池隔膜是爆炸发生的导火索之一,其性能的提升是改善锂离子电池安全性的重点研究方向。

锂离子电池隔膜作为电池的核心部件,一般以微孔薄膜材料制成,这样在隔离正负极的同时允许锂离子在两极之间的往复通过。当锂离子流通不畅或流通过快、电池隔膜被刺穿、温度过高引起隔膜收缩较大皆有可能造成电池内部短路引发爆炸,因此锂离子电池隔膜的透气性、耐穿刺性及热收缩性的优劣将直接影响电池的使用与安全。

一、锂离子电池隔膜的性能

1. 透气性

锂离子电池隔膜的微孔结构虽然满足了离子通畅性的要求,但由于具体制备工艺不同(常见工艺如干法、湿法或电纺等),微孔膜在厚度、孔径、孔隙率、孔曲折度等关键参数上多有不同,对锂离子流通的影响也有所差异,比如较小的隔膜厚度和孔曲折度,意味着隔膜电阻相对较小,有利于锂离子的顺利通过。另外合适的孔径、孔隙及平均的微孔分布,也可以有效防止电池正负极接触以及锂枝晶刺穿隔膜的发生。因此,锂离子电池隔膜在研制的阶段要准确把握以上各项参数的数值。在实际工业操作中,针对上述各项参数的测试非常复杂且不准确,通常行业采用隔膜的透气性来表征。隔膜透气性是

指隔膜在一定的时间、压力下透过的气体量, 行业中习惯采用格利(Gurley)值来表示, 即在 1.22KPa 的压力下, 测试 100ml 的氧气透过 1 in.²(平方英寸) 的隔膜所用的时间^[1]。

公式如下:

$$t_{\text{Gur}} = 5.18 \times 10^{-3} \frac{T^2 L}{\varepsilon d}$$

注: t_{Gur} 为 Gurley 值, T 为孔曲折度, L 为隔膜厚度, ε 为孔隙率, d 为孔径。

从公式中可以发现, 电池隔膜透气性是厚度、孔曲折度、孔径、孔隙率等结构因素共同影响的结果, 在评定电池隔膜通畅性方面具有可参照性。同时, 隔膜透气性的测试也相对简单, 可借助透气性测试仪完成。

2. 耐穿刺性

锂离子电池的正负极由活性物质如锰酸锂、石墨均匀涂覆在电解金属箔片上, 经高温真空干燥后制得, 形成附着活性物质混合物的微小颗粒构成的凹凸不平的表面。电池隔膜位于正负极之间, 持续承受电极表面的摩擦与压力, 为了防止电池短路, 锂离子电池隔膜必须具备一定的机械性能。

其一为抗拉强度, 是指隔膜在纯拉伸力的作用下, 断裂前所能承受的最大力值与测试隔膜截面积的比值, 抗拉强度越大, 隔膜在外力作用下发生的破损与断裂的几率就会降低; 其二为耐穿刺性能, 通常用施加在针形物刺穿试样的最大力值作为隔膜耐穿刺性的评估指标。相较抗拉强度, 隔膜的耐穿刺性更具有实际意义, 这是由于在锂离子电池使用中隔膜受穿刺的危险非常大。正常情况下正负极的凹凸平面易造成隔膜的穿刺风险, 另外当错误使用充电器或充电器故障, 锂离子电池发生过冲现象的时候, 正极过多的锂离子脱嵌运动到负极, 但负极嵌入不及时, 锂离子便以金属锂的形式在负极表面沉积, 形成树枝状结晶——锂枝晶, 极易刺穿隔膜, 发生短路。因此隔膜的耐穿刺力可作为反

映隔膜装配中发生短路的趋势指标, 是锂离子电池隔膜安全性的重要指标之一。

3. 热缩性能

锂离子电池在制造和使用过程中, 会时常处于热环境中: 例如锂离子电池注液前一道工序是将隔膜与极片卷绕后, 在壳内挤压并一同经受 12~16 小时、80℃~90℃ 的高温烘烤; 锂离子电池出厂前还要接受 120℃ 的高温安全检测^[2]; 而在使用中, 正常充放电以或短路的时候, 同样也会有大量的热量放出。锂离子电池隔膜多采用聚烯烃——一种热塑性材料, 受热时尺寸会发生一定收缩。根据制造工艺的不同, 单向拉伸膜由于机械方向 (MD) 为分子链被拉伸的方向, 因此隔膜在该方向易发生收缩, 此情况下的横向 (TD) 收缩一般较小。双向拉伸膜因机械方向和横向均被拉伸, 都会发生细微的收缩现象。倘若隔膜的热缩率非常大, 那么隔膜对于隔离正负极的作用将被极大削弱, 甚至发生短路。为了降低电池受热时的短路风险, 应选择具有合适热缩率的隔膜材料。

二、不同品牌隔膜的性能测试

试验项目: 锂离子电池隔膜透气性;

试验设备: 济南兰光 BTY-B2P 透气性测试仪;

试验方法: 抽选国内六款锂离子电池隔膜命名为 1#、2#、....., 6#, 选取隔膜平整部分, 用专用取样器截取直径为 13mm 的圆形试样, 加紧于仪器的测试上下腔之间。在 23℃ 的环境温度中, 对上下腔抽真空处理, 待达到规定的真空度后, 关闭下腔, 向上腔充入 99.9% 的干燥 N₂, 使得试样两侧 (即上下腔) 保持一定的气体压差, N₂ 会在浓度梯度的作用下自高压侧透过试样渗透到低压侧, 通过测量低压侧气体压力的变化, 从而计算出 Gurley 值。

试验项目: 锂离子电池隔膜耐穿刺性;

试验设备: 济南兰光 XLW(PC)智能电子拉力机试验机;

试验方法: 参照 GB/T21302, 首先将特定的穿刺夹具安装在试验机上, 裁取直径 100mm 的试片装夹在样膜固定夹环中间, 用直径为 1mm, 球形顶端半径为 0.5mm 的钢针, 以 (50±5) mm/min 的速度顶刺, 通过系统读取钢针穿透试片的最大力值。

试验项目: 锂离子电池隔膜热收缩性;

试验设备: 济南兰光 FST-02 薄膜热收缩性能测试仪;

试验方法: 测试前先将试样在标准环境[23°C, 50%相对湿度 (RH)]中调节 24h, 然后将试样裁为 15mm 宽, 120~150mm 长的试样条。将试样一端固定在夹具上, 另一端固定在力值传感器 (收缩率工位固定住位移传感器上), 通过试样夹持装置将试样送入已预热到试验温度的试验腔中进行测试。仪器自动检测试样的热缩力、冷缩力、收缩率等性能, 并计算热缩应力与冷缩应力。

结果 (见表 1) 与分析:

表 1 隔膜透气性、穿刺力、热缩率测试结果

编号	材质	制备工艺	厚度 (μm)	透气性 Gurley [s/ (in. ² ·100ml·1.22kPa)]	穿刺力 (N)	纵向热缩率 (%)	横向热缩 (%)
1	聚丙烯 (PP)	单向拉伸	20	319.86	3.21	2.13	0.08
2	PP	单向拉伸	23	334.38	3.45	—	—
3	PP	单向拉伸	40	780	4.69	—	—
4	PP	双向	20	296.87	3.56	0.61	0.23

		拉伸					
	PP/聚						
5	乙烯 (PE)	单向拉伸	20	308.64	4.12	1.68	0.12
	/PP						

从透气性测试结果来看, 所测隔膜的透气性均良好。1#至 3#样品为同一家企业生产, 随着厚度的递增, 锂离子透过的路径延长, Gurley 值也逐渐变大, 这意味着隔膜的透气性降低。4#样品虽然也为 PP 材质, 但其采用的是双向拉伸工艺, 拉伸后隔膜的孔径及分布均匀性较好, 这在一定程度上会提升隔膜的透气性能。5#样品为多层复合隔膜, 跟其他样品相比, 透气性方面没有体现明显的优势。

从穿刺力测试结果来看, 厚度相近的 PP 材料, 采用双向拉伸工艺制备的隔膜其耐穿刺性能明显好于单向拉伸工艺制得的隔膜, 这是由于横、纵双向拉伸可使隔膜材料表面形成均匀、圆形的微孔, 利于外界施加力量的分散, 而单向拉伸隔膜横向 (即非拉伸方向) 承受外力的能力弱于纵向 (即拉伸方向)。5#样品单向拉伸的多层复合膜也展现了不错的耐穿刺性能, 当电池过热温度接近 PE 熔点时, 中间层 PE 的膜微孔发生自闭现象, 阻断锂离子的流通运动, 此时具有良好耐穿刺性能的外层 PP 材料可为隔膜整体提供保障。

从隔膜热缩率的测试结果来看, 1# 和 5#样品隔膜材料的纵向热缩率都比较大, 而横向热缩率几乎为零, 这与单向拉伸隔膜机械方向 (纵向) 拉伸较大有关系。PP 等高分子物在高弹态下进行拉伸、定型后, 当材料温度再次升高时, 拉伸应力由于分子链段活性的增加而逐步释放, 是高分子形态得到松弛, 从而表现出材料在拉伸方向尺寸的收缩。4#样品隔膜采用的是双向拉伸工艺, 横、纵向均无显著的收缩。

三、 锂离子电池隔膜性能的提升

首先,合理控制微孔的曲折度、孔径和孔隙率。隔膜的微孔曲折度、孔径大小、孔隙率等指标与其透气性关系密切,根据大量的文献资料 and 实际经验发现,孔径通常建议在 $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 之间,超出范围会阻碍锂离子的穿透或降低整体隔膜的穿刺性。同样孔隙率也应控制在合适的范围内,倘若孔隙率过高,透气性虽然变好,但隔膜的穿刺性减弱,热收缩率增加,因此可以采用干法双向拉伸工艺,控制 45% 左右的孔隙率基本能满足三方面的要求。

其次,对于隔膜耐穿刺性能的提升,可以从以下三个方面着手改善:①采用共混物作为隔膜的制备材料,比如高密度聚乙烯与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的共混物。超高的分子量(150 万以上)赋予了UHMWPE极佳的耐磨、耐冲击穿刺性能和抗拉强度,随着其含量的增大,由此共混物制得的隔膜耐穿刺性能显著提高。②涂层。在隔膜基材上涂覆一层具有亲水性的无机氧化物颗粒,如氧化铝、氧化锆,制成含有多孔陶瓷颗粒涂层的复合隔膜,有效的阻止了锂枝晶的穿刺。③采用热处理方法也能有效提升隔膜的穿刺性能^[3]。热处理方法指的是将极组置于烘箱内,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至规定温度并保持一定时间,自然冷却后取出。当热处理温度处于烘干温度和 100°C 之间时,PE等单向拉伸的隔膜发生一定的热收缩现象,微孔孔径变小,孔隙率下降,耐穿刺强度得到提高。经试验验证,此区间内的热处理温度对隔膜的热缩率的影响并不大,可满足电池极组的基本要求。

第三,对于锂离子电池而言,隔膜的热缩率应控制在 5% 以下。为进一步改善隔膜的热缩性能,可在隔膜表面接枝耐热基团,如甲基丙烯酸甲酯(MMA),或涂覆一层纳米氧化硅(SiO_2)耐热涂层,均可使隔膜的热缩率明显下降^[4]。

四、结语

目前国内外现行锂离子电池安全性标准或含有安全规定的标准中,皆对电池自身的电学性能、机械性能、热性能和环境规定了相应的测试标准,但是,尚没有一项标准是

济南兰光机电技术有限公司

中国济南无影山路 144 号 (250031)

总机: (86) 0531 85068566

传真: (86) 0531 85062108

E-mail: marketing@labthink.cn

网址: <http://www.labthink.cn>

关于锂离子电池隔膜的安全性的。唯一一项《通用锂离子电池聚烯烃隔膜》国家标准仍在起草中。这就体现了锂离子电池隔膜的安全性在标准强制性方面的缺失。在未来的发展中,国内外锂离子电池隔膜生产能力和消费需求都将出现大幅的提升,研发重点将集中在现有材料改进、表面改性以及新型隔膜材料研发三大方向。无论技术如何发展,安全性终将是锂离子电池无法回避的一个问题,通过研究与分析发现,锂离子隔膜合理的透气性、耐穿刺性和热缩性能在防止电池短路方面发挥着重要作用,制定并推广业界认可的隔膜安全性指标对锂离子电池的整体安全预警及应用保护都具有重要的意义。采用本文所述方法分别对锂离子电池隔膜性能进行改进提升,可以在现有技术的基础上有效地增强锂离子电池的安全性。建议相关机构能够尽早出台锂电池安全性测试标准,为锂电产业与应用的进一步拓展铺平道路。

参考文献

- [1] 高昆,胡信国,伊廷锋.锂离子电池聚烯烃隔膜的特性及发展现状[J].电池工业,2007,12(2): 122-126.
- [2] 黄锦娴,吴耀根,廖凯明,等.锂离子电池聚烯烃隔膜安全性能的探讨[J].塑料制造,2009,(3): 67-71.
- [3] 李贺,陈志奎,候小贺,等.隔膜热处理对锂离子电池性能的影响[J].电池,2010,40(2): 87-89.
- [4] 巫晓鑫,吴水珠,赵建青,等.锂离子电池聚烯烃隔膜改性及功能化研究[J].合成材料老化与应用,2012,41(4): 43-48.

Labthink[®]

济南兰光机电技术有限公司

中国济南无影山路 144 号 (250031)

总机: (86) 0531 85068566

传真: (86) 0531 85062108

E-mail: marketing@labthink.cn

网址: <http://www.labthink.cn>



Labthink[®]