

勃姆石改性 UHMWPE 锂电池隔膜性能的研究

张玉梅 茆汉军 王新威

(上海化工研究院有限公司,上海 200062)

摘 要 通过不同配比的勃姆石(BH)对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)锂电池隔膜进行了共混改性,研究其对锂电池隔膜穿刺强度、拉伸性能、耐热性能和结晶性能等影响。结果表明:当 BH 质量含量为 4% 时,锂电池隔膜综合性能较好,穿刺强度提高 20%、透气度提升 25%、MD 方向热收缩降低 60.7%,TD 方向热收缩降低 51.1%。扫描电镜结果表明:当 BH 质量含量为 4% 时,BH 的颗粒嵌在 UHMWPE 基体树脂中,表面有多孔网络缠结,有利于提高 BH 与 UHMWPE 之间的界面结合力。

关键词 勃姆石,超高分子量聚乙烯,锂电池隔膜

中图分类号 TQ050.4+25

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0171-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.039

Study on the performance of boehmite modified UHMWPE separator of lithium battery

Zhang Yumei Mao Hanjun Wang Xinwei

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co.,Ltd.,Shanghai 200062)

Abstract The ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) membrane of lithium battery was modified by blending by different proportion of boehmite (BH). The results showed that when BH content was 4wt%, the comprehensive performance of separator was good, the puncture strength increased by 20%, the permeability increased by 25%, the thermal contraction in MD direction decreased by 60.7%, and the thermal contraction in TD direction decreased by 51.1%. SEM results shown that when the content of BH was 4wt%, BH particles were embedded in UHMWPE matrix resin, and the surface was entangled with porous network, which was conducive to improving the interfacial binding force between BH and UHMWPE.

Key words boehmite, UHMWPE, lithium battery separator

随着全球能源紧缺和环保标准提高,新能源汽车对锂电池的能量密度及续航里程的需求越来越高,也就要求隔膜做的越来越薄、对电解液的浸润性好且保持率高^[1]。目前广泛使用的聚烯烃类隔膜,虽然具有优异的化学稳定性、成本低、恰当的机械性能和孔径结构等优点。但这一类隔膜的耐热性能较差,易发生受热收缩、熔化,进而引起电池短路、火灾爆炸等事故,且该类隔膜对电解液的浸润性差,直接影响了其界面内阻,已不能满足锂电池高能量密度兼顾高安全性的需求。因此,为了提升动力锂电池的能量密度和安全性,对隔膜进行功能化改性是一个重要的发展方向^[2-3]。

目前市场上对锂电池隔膜改性使用最广泛的是表面陶瓷涂覆,可在一定程度上解决隔膜的耐热性、对电解液浸润性差的问题,但同时也存在一些问题,

比如:表面涂覆的陶瓷颗粒会堵塞一部分孔,使得隔膜的孔隙率显著降低;表面陶瓷层与基体的界面结合力差,容易造成“掉粉”的现象^[4-5]。

针对以上问题,本研究采用耐热陶瓷勃姆石(BH)与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)进行共混,一方面提高陶瓷颗粒与树脂基体的界面结合力;另一方面,在拉伸过程中,BH 与树脂的界面处会产生孔洞,有助于隔膜孔隙率的提升。此外,采用 BH 还具有以下优势:吸水率更低,有利于提高电池安全;硬度低,可以降低设备磨损和异物带入的风险;安全性能高,BH 为菱形晶体,隔膜发生升温突变,BH 会发生膨胀,闭合传导孔,从而阻断电流。而当温度下降时,隔膜收缩,电流传导孔重新被打开,利用 BH 可提高安全性能。因此,采用 BH 与 UHMWPE 进行共混以实现对隔膜的改性具有重要的研究意义。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

超高分子量聚乙烯(UHMWPE,特性黏度 IV=750),上海化工研究院有限公司;白油(208L),浙江正信石油科技有限公司;BH(分析纯),上海卜汉化学科技有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(分析纯),成都科龙化学试剂厂;二氯甲烷(分析纯),广州市同荣化工有限公司。

差示扫描量热仪(DSC,STA 449C Jupiter 型)、热重分析仪(TG,209F3 型)、扫描电子显微镜(SEM,Quanta 200 型),德国 Netzsch 公司;透气度测试仪(4340 型),美国 GPI 公司;电热鼓风烘箱(VD-210 型),上海旦顺实业有限公司;万能拉伸机(Instron 2360 型),美国 Instron 公司;热收缩仪(EV300),浙江雄鹰科菲帝科技股份有限公司;双向拉伸仪(定制),韩国明胜 TNS 株式会社;测厚仪(CM1216M),德国 Mahr 公司。

1.2 锂电池隔膜的制作

1.2.1 BH 表面改性

称取一定质量的 BH 与不同比例的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)表面活性剂在乙醇或蒸馏水溶液中机械搅拌 1h,同时进行超声处理,然后将改性后的溶液倒至蒸发皿中,通风橱中常温干燥 24h 得到表面改性的 BH。

1.2.2 悬浮液的制备

将 UHMWPE 树脂、改性后的 BH 和白油按一定比例进行投料,形成悬浮液浆料。

1.2.3 熔融挤出混合

调节双螺杆挤出机的转速、各区段温度,利用双螺杆挤出机螺纹之间的剪切和加热,使悬浮溶液浆料中的 UHMWPE 树脂在双螺杆挤出机内发生充分的溶胀、溶解和 BH 与 UHMWPE 树脂实现均匀混合。加工工艺: BH 质量含量分别为 0%、2%、4%、6%、8%和 10%,UHMWPE 质量分数 25%,加工温度 210℃,螺杆转速 60r/min;熔体泵转速 25r/min。

1.2.4 流延成膜和收卷

通过冷水机水循环始终保持流延辊的温度恒定为 5℃,使得口模出来的熔体在流延到流延辊上时,快速降温,UHMWPE 相发生一定程度结晶(温差越大,无定形部分越多,易于后拉伸),发生结晶诱导相分离,使得 UHMWPE 相与白油相发生相分离,这是多孔结构产生的前提条件。

1.2.5 双向拉伸

裁取初生膜样品尺寸为 15cm×15cm,在静态双轴拉伸仪上进行同步双向拉伸,拉伸倍数为 10×10,横纵向拉伸速率为 20mm/s,拉伸温度为 115℃。

1.2.6 萃取和干燥

拉伸完的隔膜经二氯甲烷超声萃取后干燥得到隔膜样品。

1.3 性能测试

使用 SEM 观察锂电隔膜表面的形貌,采用喷金处理,测试加速电压为 1kV;按照 GB/T 36363—2018 的规定进行穿刺性能测试,穿刺针直径为 1.0mm,尖端球面半径为 0.5mm,样品固定夹具的内直径为 10mm,穿刺速率为 100±10mm/min;按照 GB/T 36363—2018 测试的 Gurley 法进行透气度测试,定义为 100mL 气体在压力 275.79kPa 条件下通过 25.4mm²(1in²)面积的隔膜所需要的时间;采用 DSC,按照 ASTM E794—2001 的规定进行熔点测试;采用 DSC 对隔膜样品进行测试,氮气保护,升温速率 10℃/min,温度范围 25~200℃,获得样品的升温 DSC 曲线,并按式(1)计算结晶度;按 GB/T 36363—2018 进行拉伸强度、断裂伸长率测试,试样类型为 2 型试样,150mm、宽 15±0.1mm 的长条形,速度 250mm/min;按照 GB/T 12027—2004 进行热收缩性测试,测试条件为 90℃,2h;采用 TG,按照 GB/T 27761—2011 进行热性能测试。

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_f} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ΔH 为纤维样品的熔融焓,J/g; ΔH_f 为 100%结晶的聚乙烯熔融热焓,取 293J/g。

2 结果与讨论

2.1 BH 含量对锂电池隔膜性能的影响

2.1.1 对穿刺强度的影响

电池在组装、充放电循环使用中都会承受一定的作用,因此隔膜需要一定的机械强度^[6]。BH 含量对锂电池隔膜穿刺强度的影响见图 1。由图可见,隔膜的穿刺强度随着 BH 含量的增加先增加后减少,当含量较少时(≤4%),隔膜的穿刺强度随 BH 含量的增加而升高,BH 含量为 4%时,穿刺强度提高 20%。其后,随 BH 含量的增加而降低,但仍比不加 BH 时穿刺强度高。这主要是因为当 BH 含量较低时,每颗 BH 能够起到物理交联点的作用,使得分子链的缠结密度增加,且 BH 较硬,对复合隔膜的穿刺强度有帮助的作用。相反,当 BH 含量较

高,易发生团聚而导致穿刺强度的降低。

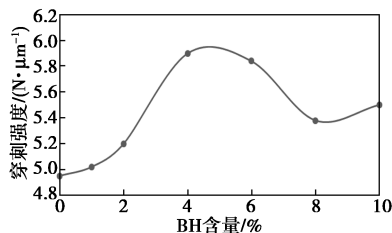


图 1 BH 含量对锂电池隔膜穿刺强度的影响

2.1.2 对透气度的影响

电池隔膜的透气性能与隔膜的孔隙率、孔径和孔径分布有关,隔膜的透气性能通常由透气阻力大小来表征。透气阻力是指在一定压力差下,一定体积的气体通过固定面积隔膜所需要的时间。一般锂离子电池隔膜要求孔隙率大小适中,孔隙率高,透气阻力越小,有利于离子通过,但会降低机械强度,不利于组装。而过高的孔隙率,过低的透气度值,不利于电池隔膜隔离电池的正负极,电极表面的树枝状突起有可能透过隔膜相互接触,容易导致电池短路^[7]。

BH 含量对锂电池隔膜透气度的影响见图 2。由图可见,当 BH 含量为 1%,透气度值较纯 UHMWPE 树脂出现突增,BH 含量为 4%,透气度提升 25%。这是由于 BH 的添加,虽然会影响原先的多孔结构,造成孔隙率下降,透气阻力变大,但在拉伸过程中 BH 与 UHMWPE 界面处产生界面孔,有助于孔隙率的提升,透气阻力变小。两种作用对孔隙率和透气度呈相反作用,当 BH 含量较小时,由于 BH 影响锂电池隔膜微孔导致孔隙率降低的作用较界面孔提升孔隙率的作用更明显,使得孔隙率下降,透气度增大。

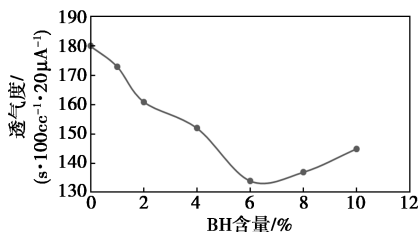


图 2 BH 含量对锂电池隔膜透气度的影响

2.1.3 对结晶性能的影响

BH 含量对锂电池隔膜结晶性能的影响见图 3。由图可见,随着 BH 含量的增加,UHMWPE/BH 复合隔膜的结晶度不断降低,而在降温结晶的过程中,UHMWPE/BH 复合膜的结晶温度向高温偏移,表明 BH 的添加对 UHMWPE 的结晶具有一定的诱导成核作用,当 BH 含量为 1%时,结晶温度有较明

显的提升,继续增加 BH 含量,这种成核诱导结晶的作用就减弱了(结晶温度几乎不变),主要是由于 BH 含量较高时,颗粒发生团聚,抑制了 BH 的成核诱导结晶的作用,同时 BH 的存在会抑制 UHMWPE 分子链的运动,从而使分子链链段向晶核扩散的运动能力比较弱,堆砌规整比较困难,同时也减慢了 UHMWPE 结晶的速率,导致结晶度降低^[8-9]。离子在隔膜中的传导主要通过无定形区,因此结晶区会限制离子的传导,掺入 BH 降低结晶度,提高离子传导能力。

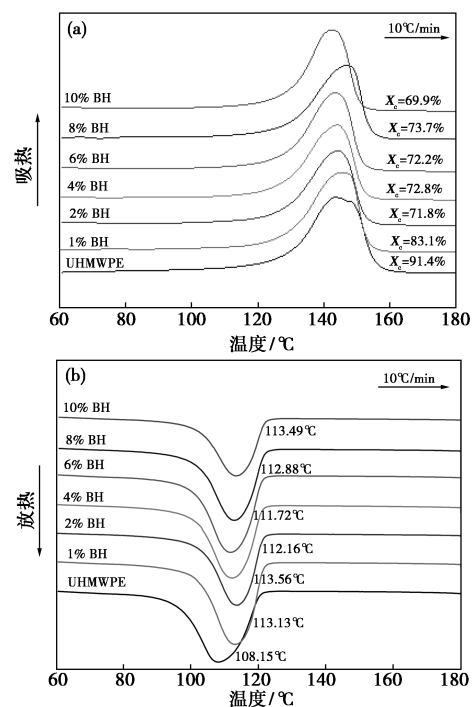


图 3 BH 含量对锂电池隔膜的结晶温度(a)和结晶度(b)的影响

2.1.4 对力学性能的影响

BH 含量对锂电池隔膜力学性能的影响见图 4。由图可见,BH 的填充对 UHMWPE 隔膜的拉伸强度几乎没有提升(MD 和 TD 方向),反而有所下降。对于断裂伸长率而言,当 BH 含量较低时($\leq 4\%$),MD 方向的断裂伸长率有明显提升,但当 BH 含量较高时($4\% \sim 10\%$),MD 方向的断裂伸长率呈下降趋势。对于 TD 方向,BH 填充后复合隔膜的断裂伸长率呈下降趋势。这是由于 BH 含量较低时,BH 可作为缠结点,增加了 UHMWPE 分子链的缠结密度,从而使分子链的运动能力减弱,有利于提升拉伸强度和断裂伸长率。但 BH 含量较高时,BH 与 UHMWPE 树脂的界面相互作用较弱,在外力作用下,成为应力集中点,导致缺陷,拉伸强度和断裂伸长率降低。

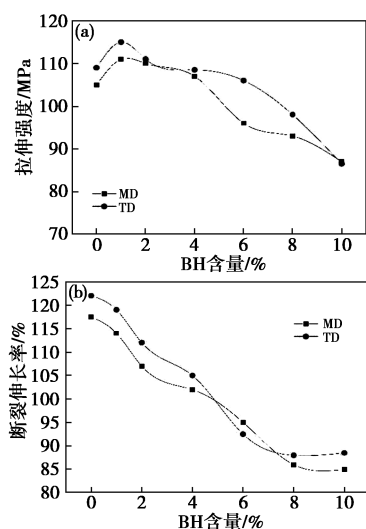


图 4 BH 含量对 UHMWPE 隔膜拉伸强度(a)和断裂伸长率(b)的影响

2.1.5 对耐热性能的影响

2.1.5.1 热收缩性能分析

BH 含量对锂电池隔膜热收缩性能的影响见图 5。由图可见,隔膜 MD 和 TD 方向的收缩率随着 BH 含量的增加而明显降低,这主要是 BH 的存在引起的,BH 含量为 4% 时,MD 方向热收缩降低 60.7%,TD 方向热收缩降低 51.1%,BH 含量继续增加,热收缩率降低变化不大,主要是由于 BH 呈菱形晶体,在 UHMWPE 隔膜中起支撑作用,使热收缩性能提高,但随着 BH 含量增加,热收缩性能变化不大。

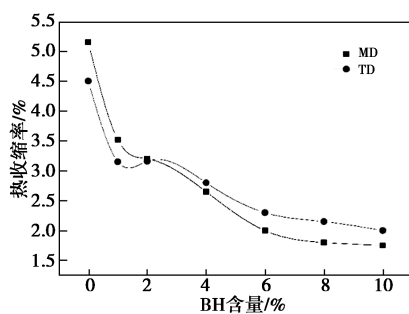


图 5 BH 含量对锂电池隔膜热收缩性能的影响

2.1.5.2 TG 分析

锂电池隔膜的 TG 曲线见图 6。由图可见,相比纯 UHMWPE 隔膜,BH/UHMWPE 复合隔膜的起始失重温度有显著提升,当 BH 含量为 4% 和 6% 时,起始失重温度升高了 6℃,而当 BH 含量为 8% 时,起始失重温度升高了 20℃,当 BH 含量进一步提高到 10%,起始失重温度有所下降,但比纯 UHMWPE 隔膜提升了 11℃。

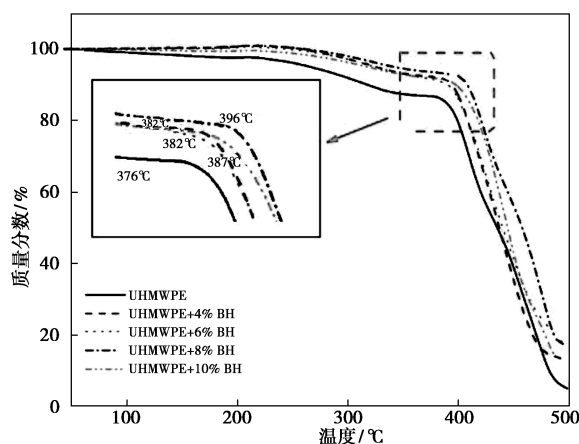


图 6 BH/UHMWPE 复合隔膜的 TG 曲线图
(插图为局部放大图)

2.2 SEM 分析

BH 含量对 BH/UHMWPE 复合隔膜形貌的影响见图 7。由图可见,对于纯 UHMWPE 隔膜,拉伸后的多孔结构比较均匀,且孔径在几十纳米到 200nm 之间,当 BH 含量为 4% 时,可以清晰地看到菱形的 BH 颗粒嵌在 UHMWPE 基体树脂中,且 BH 表面有多孔网络缠结,有利于提高 BH 与 UHMWPE 之间的界面结合力。随着 BH 含量进一步增加到 10%,可以看到 BH 在树脂基体中的比例也明显提升,BH 颗粒出现明显的团聚体。

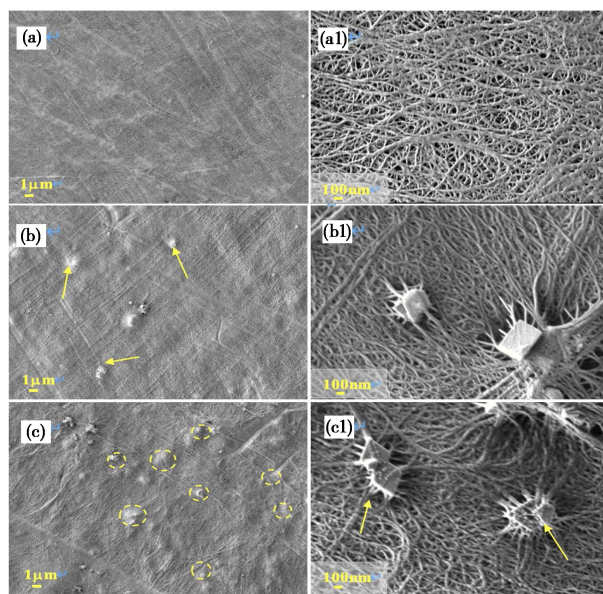


图 7 BH 含量对 BH/UHMWPE 复合隔膜形貌的影响
[(a)0%;(b)4%;(c)10%;(a1)、(b1)、(c1)为高分辨率下 SEM 图像]

3 结论

(1)当 BH 含量较低时,每颗 BH 能够起到物理交联点的作用,提高了分子链的缠结密度,且 BH 较硬,对复合隔膜的穿刺强度有帮助作用。

(下转第 180 页)