

DOI: 10.13208/j.electrochem.150746

Artical ID:1006-3471(2015)05-0459-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(5): 459-464

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 具有热关断涂层的锂电池隔膜性能表征

白 莉<sup>1</sup>, 怀永建<sup>1\*</sup>, 艾新平<sup>2</sup>, 贾 海<sup>1</sup>

(1. 中航锂电(洛阳)有限公司, 河南 洛阳 471003; 2. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 介绍了一种具有热关断涂层的锂电池功能隔膜, 利用热关断涂层的耐热特点来降低隔膜的热闭孔温度, 当电池内部达到一定的温度时, 涂层迅速熔化并覆于极片和隔膜之间, 形成绝缘层, 阻止锂离子的进一步传输, 从而提高锂离子电池的安全性. 实验表明, 热关断涂层表观均匀, 对电池的内阻、倍率性能和循环性能没有不良影响. 电池的安全测试表明, 该功能隔膜可表现出优异的安全防护作用.

**关键词:** 隔膜; 热关断温度; 锂离子电池; 安全性

**中图分类号:** TM912; O646

**文献标识码:** A

隔膜作为锂电池的四大主材料之一, 直接影响着电池的内阻、容量、倍率以及循环等关键性能<sup>[1-2]</sup>, 同时对锂电池的安全性也具有至关重要的影响<sup>[3-5]</sup>.

常规隔膜可对锂电池在过充电、短路、挤压等因素诱发下发生的不安全行为起到一定的防护作用, 但并未从根本上解决电池的安全问题. 电池的安全问题主要在于, 当其处于过充电状态时, 有机电解质容易在正极表面产生不可逆的氧化分解, 放出大量热量的同时伴随着大量可燃性气体的产生, 导致电池内部温度及压力急剧上升, 从而给电池带来爆炸燃烧的危险<sup>[6]</sup>. 另一方面, 锂离子电池内部自身存在一系列潜在的放热反应<sup>[7]</sup>, 当电池在使用过程中因各种原因内外部短路而引起内部温升较大时, 容易被引发. 当电池内部温度上升至 130 °C 以上时, 碳阳极表面钝化膜(SEI 膜)将发生分解, 在电解液中的高活性嵌锂碳电极随之与有机溶剂发生剧烈放热反应<sup>[8]</sup>, 导致温度进一步上升, 并逐步引发电解质盐和阴极材料的分解<sup>[9]</sup>以及嵌锂碳电极与黏结剂之间的剧烈放热反应等, 从而导致电池热失控, 发生爆炸<sup>[10]</sup>.

如何解决锂电池的安全性问题已成为行业内的瓶颈难题. 本文希望通过隔膜来消除电池各种副反应发生的热失控. 通常聚丙烯隔膜的闭孔温度在 150 °C 以上, 电池内部温度上升时, 隔膜来不及闭孔阻止副反应的进一步发生. 在隔膜表面修

饰热关断功能涂层, 利用涂层的耐热特点可以降低聚丙烯隔膜的闭孔温度<sup>[11]</sup>, 从而防止电池因过充或内外短路等导致的热失控现象. 本文介绍一种具有热关断涂层的功能隔膜(上海泛能新材料公司), 是在 20  $\mu\text{m}$  聚丙烯(PP)隔膜的单面涂覆 4  $\mu\text{m}$  左右的高分子微球功能涂层, 可以在 130 °C 左右实现隔膜的热闭孔作用. 常温下, 高分子微球颗粒的堆积形成多孔结构, 不影响离子的液相传输. 当温度升高至高分子微球的熔融温度时, 高分子微球迅速熔化形成致密膜, 切断离子传输, 阻止电池热失控反应, 以达到提高电池安全性的目的.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

使用扫描电子显微镜(SEM, EVO-18 型, ZEISS)观察形貌; 使用电化学工作站(CHI660D, 上海辰华)检测电化学阻抗; 使用电池测试系统(武汉 LAND)检测电池的循环性能; 使用短路、挤压和过充测试机(中航锂电)检测电池的安全性能; 使用数据记录仪(8430-21 型, HIOKI)实时监控温度、电压; 使用精密电流互感器(北京森社电子)实时监控短路电流.

### 1.2 隔膜样品的热处理

将 20  $\mu\text{m}$  PP 和上海泛能提供的 24  $\mu\text{m}$  功能隔膜, 置于 130 °C 鼓风烘箱内, 保持 10 min.

### 1.3 电池的组装和测试

将隔膜浸入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}:\text{DMC} = 1:1:1$  (by volume) 电解液 2 h, 用镊子夹起, 滤纸吸干液滴, 夹在两片不锈钢电极之间, 在充满氩气的手套箱组装成扣式模拟电池. 采用交流阻抗法, 由电化学工作站测定阻抗, 测试过程中交流微扰幅度为 5 mV, 频率范围为  $1 \sim 10^5 \text{ Hz}$ .

正极采用三元材料  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  与导电炭黑、聚偏氟乙烯按比例 (93:4:3, by mass) 混匀后, 加入适量的 N-甲基吡咯烷酮, 涂于铝箔上, 干燥即可. 负极采用石墨粉、导电炭黑、羧甲基纤维素、丁苯橡胶按比例 (95:2:1:2, by mass) 混匀后, 涂覆于铜箔上, 干燥即得. 将正极、负极、隔膜叠片形成 22 Ah 软包电池, 功能涂层贴近电池正极.

外短路、挤压安全测试参照 QC/T743-2006《电动汽车用锂离子蓄电池》标准执行, 过充电测试按照 GB/T-31485-2015《电动汽车用动力蓄电池安全要求及试验方法》标准执行, 并实时监控电池数据.

## 2 结果与讨论

### 2.1 隔膜表征

#### 1) 微观形貌

图 1 示出功能隔膜和 PP 隔膜热处理前后的 SEM 照片. 其中, A 图显示功能隔膜上的高分子微球表面光滑, 粒径基本一致, 且在隔膜上分布均匀, 排列紧密, 微球之间堆积存在孔隙间隔; B 图显示功能隔膜经热处理后, 呈现为均匀的致密结构,

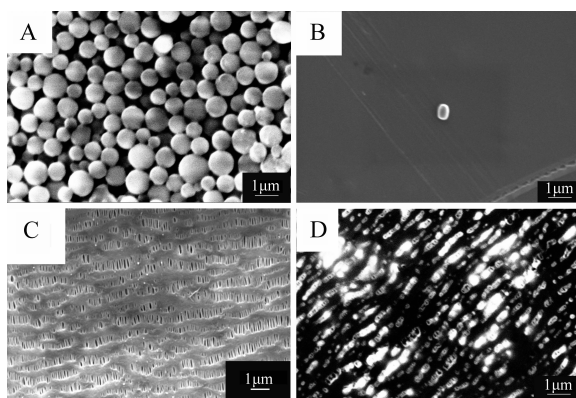


图 1 隔膜样品的 SEM 照片

- A. 功能隔膜; B. 功能隔膜热处理后;  
C. PP 隔膜; D. PP 隔膜热处理后

Fig. 1 SEM images of the different separators

- A. Functional separator; B. Functional separator after heat treatment; C. PP separator; D. PP separator after heat treatment

无裸露的隔膜孔径出现; 而由 C、D 图可以看出, PP 隔膜热处理前后, 均呈现出典型的单向拉伸聚丙烯隔膜的直通孔结构.

#### 2) 隔膜阻抗特性

图 2 交流阻抗谱图中的 a、c、d 曲线相近, 分别由高频区的电荷传递阻抗 ( $R_{ct}$ ) 和低频区的扩散阻抗组成. 功能隔膜的  $R_{ct}$  值最小为  $2.37 \Omega$  (a), PP 隔膜的  $R_{ct}$  值为  $2.32 \Omega$  (c). 可见, 功能涂层对隔膜的电化学阻抗影响较小. d 谱线显示 PP 隔膜热处理后的  $R_{ct}$  值为  $2.41 \Omega$ . b 谱线高频区呈现 1 个容抗弧, 对应着离子在隔膜层和界面处发生的电荷传递过程, 传荷困难, 因而容抗弧很大,  $R_{ct}$  值约为  $6500 \Omega$ , 低频区域则是一条倾斜角度接近  $45^\circ$  的直线, 对应着离子的扩散过程. 由图可知, 热处理后, PP 隔膜的电化学阻抗变化较小, 而功能隔膜的电化学阻抗变化显著.

### 2.2 电池电化学性能

#### 1) 倍率性能

从图 3 可知, 在  $0.3C$  的倍率下充电, 随着放电倍率的提高, 两个样品电池的放电曲线趋势一致, 放电容量均逐渐下降. 但在相同的倍率下放电, 两个样品电池的容量保持率基本持平. 当放电倍率为  $3C$  时, 功能隔膜电池和 PP 隔膜电池的容量保持率分别为 93.6%、93.7%, 表明功能涂层没有影响

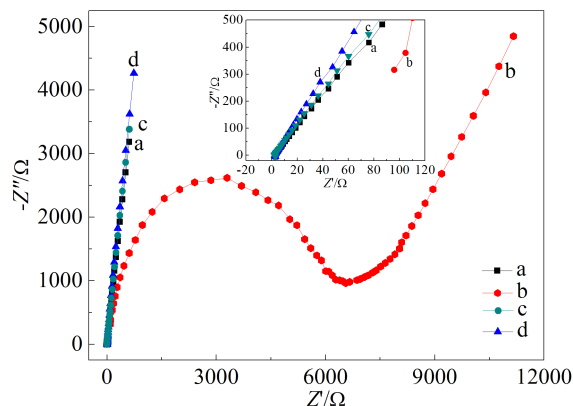


图 2 样品的交流阻抗谱 (内嵌图为曲线的局部放大图)

- a. 功能隔膜; b. 功能隔膜热处理后; c. PP 隔膜; d. PP 隔膜热处理后

Fig. 2 AC impedance plots of samples (inset is partial enlarged detail)

- a. Functional separator; b. Functional separator after heat treatment; c. PP separator; d. PP separator after heat treatment

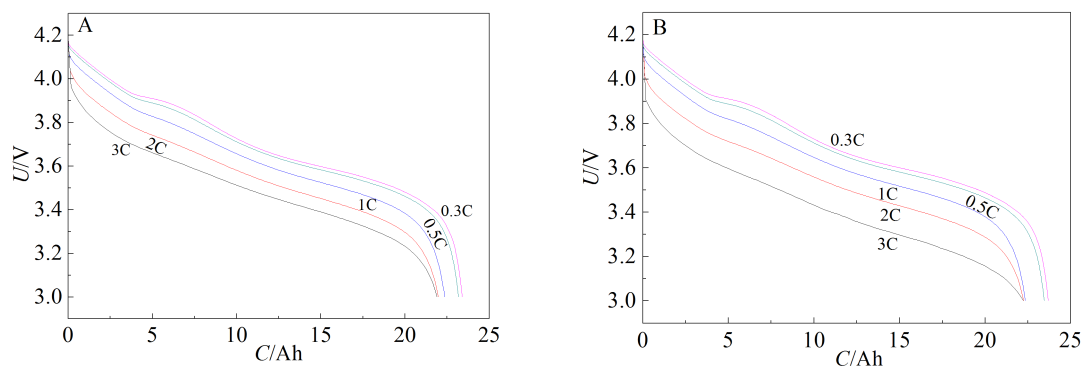


图 3 样品在不同倍率下的放电性能 A. 功能隔膜电池;B. PP 隔膜电池  
Fig. 3 Rate performance of samples A. Battery of functional separator; B. Battery of PP separator

电池的倍率性能.

2)循环性能

从图 4 可知,1.0C 时功能隔膜(a)和 PP 隔膜电池(b)电池的循环性能曲线基本一致,放电容量都有减少的趋势. 放电容量有一定的浮动,可能与测试环境变化有关. 两个样品在第 430 次循环的容量保持率分别为 95.4%和 94.9%. 可见, 功能涂层没有降低电池的循环性能, 可能是由于涂覆层的吸液保液性,容量保持率稍有提高.

2.3 安全测试及分析

1)短 路

图 5 为功能隔膜和 PP 隔膜电池短路测试前后的照片, 可直观表明短路测试后电池形貌的变化. 功能隔膜电池短路后,电池壳体厚度由 7.1 mm 增加至 9.3 mm,实时温度最大值为 57.2 ℃. 测试开

始后,电池瞬间进行大电流放电,电压急剧下降,电池壳体温度开始上升. 随后,电流产生先下降后上升的波动峰,持续时间约 36 s,电压亦对应有一个先下降后上升的峰,而温度持续升高,波动可能是由于高温引起高分子微球熔化的同时导致离子电导率提高二者相互叠加的效果. 当高分子微球融化,形成较为完整的绝缘阻断层后,外部监控电流、电压几乎减小至零,温度达到最大值.

PP 隔膜电池短路后,电池壳体厚度由 7.0 mm 鼓胀至 32.7 mm,实时温度最大值为 131.2 ℃. 测试开始后,电池同样瞬间进行大电流放电,电压急剧下降,电池壳体温度开始上升. 电流有 19 s 的缓慢下降波动,电压也持续下降,电芯内部温度急剧增大,可能由于隔膜发生热收缩,孔径变小,引起了电流小的波动. 但 PP 隔膜来不及完全阻止离子的传输,短路电流、电压持续放电至零,电池温度达到最大值.

2)挤 压

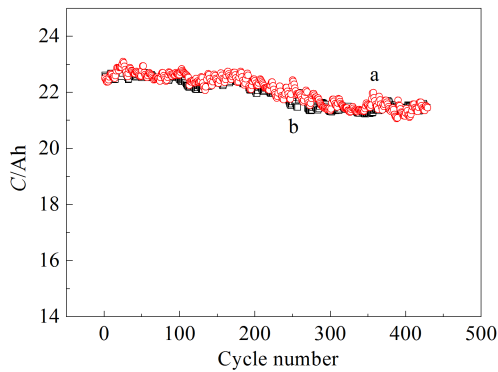


图 4 样品在 1.0C 倍率下的循环性能  
a. 功能隔膜电池;b. PP 隔膜电池  
Fig. 4 Cycle performance of samples at 1.0C rate  
a. Battery of functional separator; b. Battery of PP separator

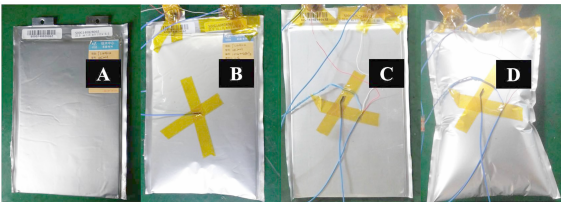


图 5 电池的短路测试  
A. 功能隔膜电池;B. 短路测试后的功能隔膜电池;  
C. PP 隔膜电池;D. 短路测试后的 PP 隔膜电池  
Fig. 5 External short-circuiting tests of batteries  
A. Battery of functional separator; B. Battery of functional separator, tested; C. Battery of PP separator; D. Battery of PP separator, tested

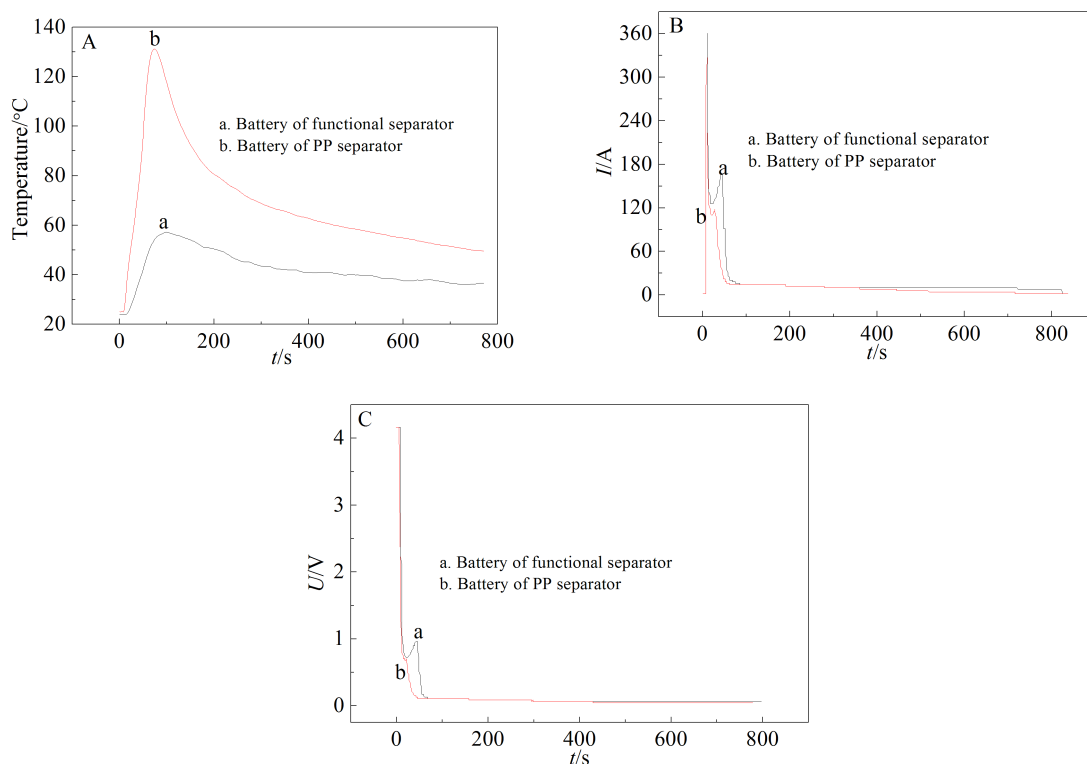


图 6 电池短路测试的实时监控数据 A. 温度;B. 电流;C. 电压

Fig. 6 The on-line monitoring data during short-circuiting tests of batteries A. Temperature;B. Current;C. Voltage

由图 7 可见,功能隔膜电池在挤压过程中,无冒烟,无起火,挤压后电池壳体无鼓胀,除下部挤破外,较好地保持了原有形貌;而 PP 隔膜电池有固体物质从电池侧面抛射出来,并伴随声响和浓烈黑烟,挤压后电池损坏严重。

### 3) 过 充

图 8、图 9 示出过充测试前后的功能隔膜和

PP 隔膜电池照片。在 1C 倍率下过充测试中,功能隔膜电池无冒烟、无起火,电池壳体厚度由 7.1 mm 鼓胀至 35 mm,又逐渐恢复为 8.7 mm;充电过程中,实时电压在 5.0 ~ 5.3 V 之间约有 14 min 的浮动平台,随后上升至终止电压 6.4 V;充电完成后,电压稳定在 4.5 V 左右。而 PP 隔膜电池过充测试中可见火焰,剧烈燃烧至灰烬;充电过程中,实时



图 7 电池的挤压测试

A. 功能隔膜电池;B. 挤压测试后的功能隔膜电池;  
C. PP 隔膜电池;D. 挤压测试后的 PP 隔膜电池

Fig. 7 Crushing tests of batteries

A. Battery of functional separator; B. Battery of functional separator, tested; C. Battery of PP separator; D. Battery of PP separator, tested

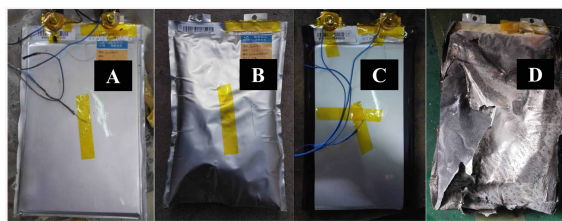


图 8 电池的过充测试

A. 功能隔膜电池;B. 过充测试后的功能隔膜电池;  
C. PP 隔膜电池;D. 过充测试后的 PP 隔膜电池

Fig. 8 Overcharging tests of batteries

A. Battery of functional separator; B. Battery of functional separator, tested; C. Battery of PP separator; D. Battery of PP separator, tested



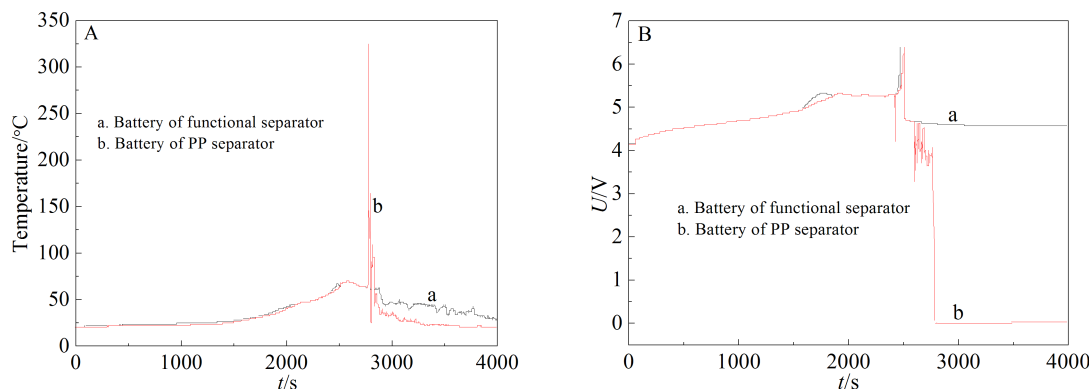


图 9 电池过充测试的实时温度、电压 A. 温度;B. 电压  
Fig. 9 The on-line temperature and voltage date measured during overcharging tests A. Temperature; B. Voltage

电压经 5 min 的电压平台后,电压达到终止电压;而后电池燃烧,电压降为零。

拆解功能隔膜电池发现电芯完整(图 10)。拆解时,正极极片表面被涂层面粘附脱落;负极极片为金黄色,含电量充足;隔膜涂层面粘附大量的正极物质,另一面几乎无粘附。功能隔膜的表现形貌

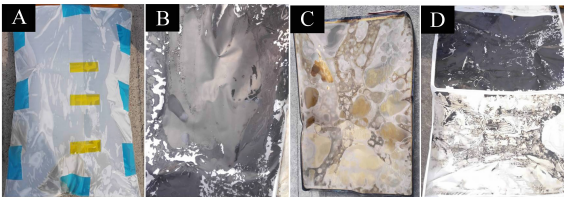


图 10 功能隔膜电池过充测试后的拆解图  
A. 电芯;B. 正极;C. 负极;D. 隔膜  
Fig. 10 Disassembly photos of the battery with functional separator after overcharging tests  
A. Core; B. Cathode; C. Anode; D. Separator

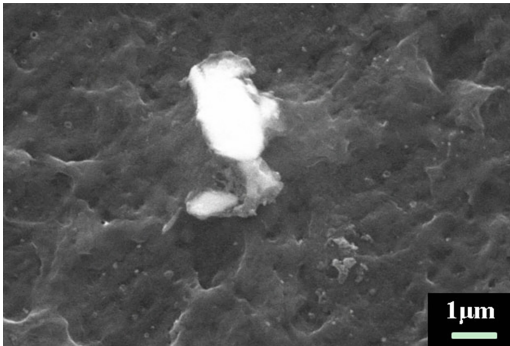


图 11 功能隔膜经过充测试后的 SEM 照片  
Fig. 11 SEM image of the functional separator after over-charging test

SEM 照片(图 11)显示,功能涂层的高分子微球已融化,形成没有孔隙结构的绝缘层。

综上可知,功能隔膜电池在过充测试中,随着电池温度的升高,功能隔膜上的高分子微球发生熔化,阻塞了隔膜与正负极之间孔径,切断了离子和电子传输途径,形成一层阻断绝缘层,造成电池内部趋于断路状态,避免了电池内部副反应的进一步发生,电压得到保持。而 PP 隔膜电池无法形成阻断绝缘层,难以阻止内部的副反应,温度持续升高,电池热失控,导致剧烈燃烧。

3 结 论

功能隔膜可以利用热关断涂层的热熔行为来降低隔膜的热关断温度,显著提高锂离子电池的安全性,特别是对电池的内外短路和过充电表现出优异的防护作用。同时,该隔膜不影响锂离子电池的倍率性能和循环性能,具有良好的应用价值。

参考文献(References):

[1] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 587-603.  
[2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.  
[3] Song J Y, Wang Y Y, Wan C C. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 1999, 77(2): 183-197.  
[4] Moshtev R, Johnson B. State of the art of commercial Li ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2000, 91(2): 86-91.  
[5] Travas-Sejdic J, Steiner R, Desilvestro J, et al. Ion conductivity of novel polyelectrolyte gels for secondary lithium-ion polymer batteries[J]. Electrochimica Acta, 2001,

- 46(10): 1461-1466.
- [6] Ohsaki T, Kishi T, Kuboki T, et al. Overcharge reaction of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 97-100.
- [7] Zhang Z, Fouchard D, Rea J R. Differential scanning calorimetry material studies implications for the safety of lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 70(1): 16-20.
- [8] Yamaki J I, Baba Y, Katayama N, et al. Thermal stability of electrolytes with  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  cathode or lithiated carbon anode [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119 (SI): 789-793.
- [9] Baba Y, Okada S, Yamaki J. Thermal stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  cathode for lithium ion battery[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3/4): 311-316.
- [10] Tobishima S I, Takei K, Sakurai Y, et al. Lithium ion cells safety[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 90(2): 188-195.
- [11] Ji W X, Jiang B L, Ai F X, et al. Temperature-responsive microsphere coated separator for thermal shutdown protection of lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(1): 172-176.

## Characterization of the Separator with Thermal-Shutdown Layer for Use in Lithium Batteries

BAI Li<sup>1</sup>, HUAI Yong-jian<sup>1\*</sup>, AI Xin-ping<sup>2</sup>, JIA Hai<sup>1</sup>

(1. *China Aviation Lithium Battery Co., Ltd., Luoyang 471003, Henan, China;*

2. *Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China)*

**Abstract:** In this paper, the lithium ion battery coated with the thermal-shutdown functional layer has been introduced. The shutdown temperature of the separator could be decreased by using the melting point of thermal-shutdown functional layer. When the internal battery environment reached a critical temperature, the functional layer melted and coated the anode/separator with a non-conductive barrier, halting Li-ion transport and shutting down the cell permanently. The results showed that the functional layer did not affect the resistance, rate performance and cycle life. It was found the functional layer can significantly improve the safety of the battery when misused.

**Key words:** separator; shutdown temperature; lithium battery; safety