



锂离子动力电池新型隔膜的研究

邓正华

成都中科来方能源科技有限公司





公司简介

成都中科来方能源科技有限公司成立于**2007年10月**，是江苏远宇电子集团与中国科学院成都有机化学研究所共同投资组建的高新技术企业。主要从事锂离子二次电池隔膜、水性粘合剂等材料的研发和生产。

☆新型锂电池隔膜

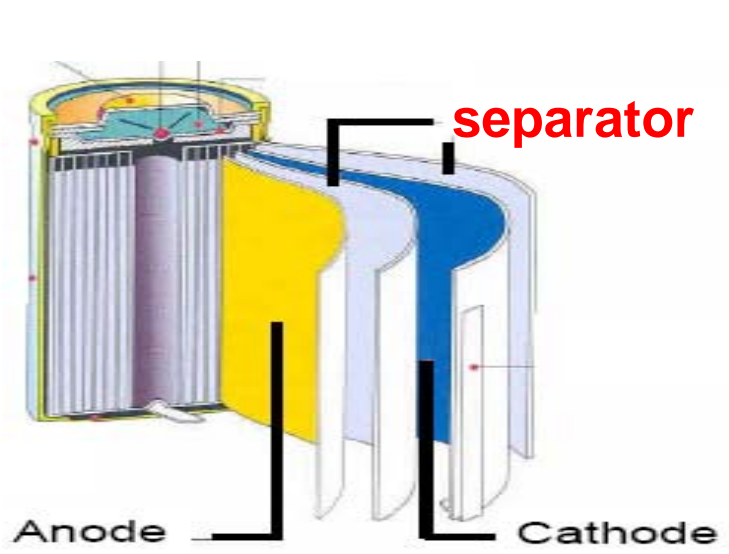
☆锂离子电池用水性粘合剂



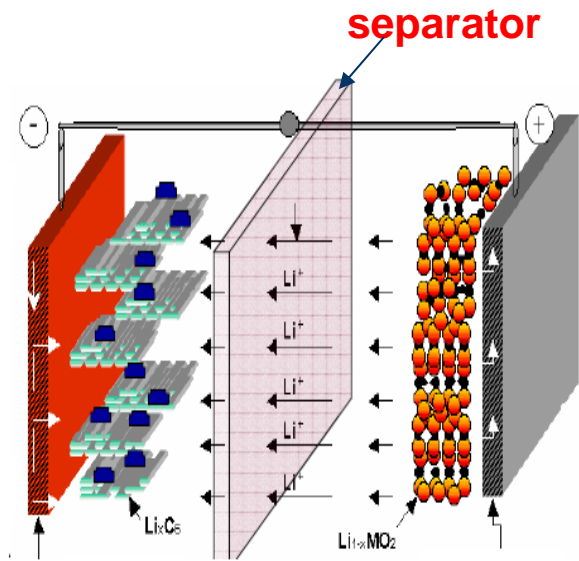
成都中科来方能源科技有限公司



隔膜在电池中的作用



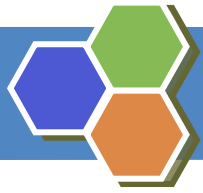
锂离子电池结构示意图



锂离子电池原理图

- ✔ 在电池的正、负极之间起隔离作用。
- ✔ 为锂离子的传输提供良好的通道。





电池对隔膜的要求

- ① 应具有良好的机械强度和抗刺穿强度
- ② 应具有较高耐温性和热性能稳定性
- ③ 应具有较高的离子电导率
- ④ 应具有良好的电化学稳定性
- ⑤ 与正、负极材料应具有良好的界面相容性
- ⑥ 与电解质溶液应具有良好的亲和性；





现用电池薄膜的缺陷

保液能力差;

聚烯烃是一种非极性材料，它与强极性的电解质溶液相容性差。

耐温性差与热收缩大

PP熔点约**150℃**，当温度超熔点就会发生隔膜熔化。另外，由于**PP**微孔膜制备工艺决定了它是一种形状记忆膜材料，使得隔膜具有较大的热收缩性。

隔膜在高温环境下发生收缩，造成正负极直接接触，发生短路引起电池燃烧爆炸。

由于聚烯烃材料固有的化学与物理特性，在确保锂离子动力电池安全性和使用寿命方面存在着自身的缺陷。





锂离子电池材料

锂离子电池安全性和循环寿命是一个系统工程问题，除了正极材料、负极材料和电解质盐及电池制备工艺外，隔膜对电池的安全性、循环寿命等是一个至关重要的影响因素。

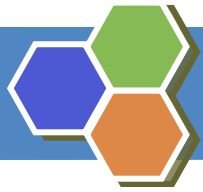
随着电动汽车等的发展，电池对隔膜提出了更高的要求。





目前国内外先进的锂离子动力电池隔膜技术主要为美国的**Celgard**、日本的宇部等企业所掌握，但是美国**Celgard**、日本宇部生产的聚烯烃隔膜，存在热收缩率高、吸液保液性差的缺陷，使得电池存在安全隐患。





锂离子动力电池是电动汽车的关键零部件

它应具备：

高安全性

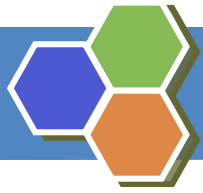
长寿命

低价格

优良电池性能

为了提高锂离子动力电池的安全可靠性，研发具有良好保液性、耐温性和无记忆性的锂离子电池隔膜，是主要的发展方向。





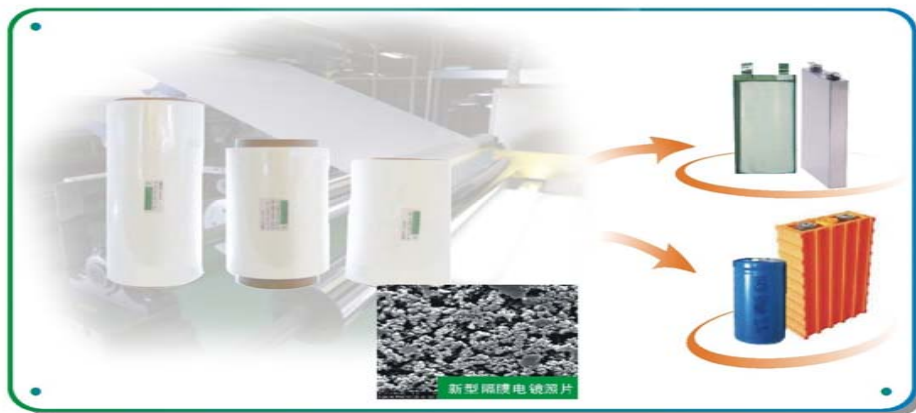
成都中科来方公司新型锂离子电池隔膜

采用高**Tg**、强极性、抗氧化的高分子材料制备了一种新型的锂离子电池隔膜，它具有如下技术特点：

1. 优异的耐温性能，可耐**200°C**度以上高温。
2. 优良的电解液润湿性和保液性。
3. 可靠的安全性、优异的循环寿命和优良的电性能。



中科来方公司-新型隔膜物性参数



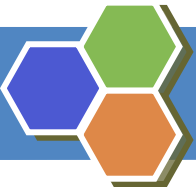
- 1、优良的耐温特性，可耐温200℃以上
- 2、优良的电解液润湿性和保持性。
- 3、电池具有可靠的安全性、长循环寿命

▶ 新型锂离子电池隔膜

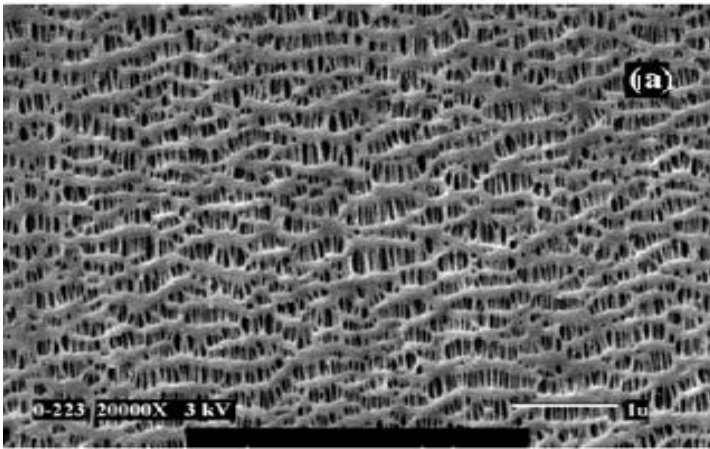
产品特性

- 1、优异的耐温性能，可耐温200℃以上；
- 2、优良的电解液润湿性和保液性；
- 3、电池具有可靠的安全性、优异的循环寿命。

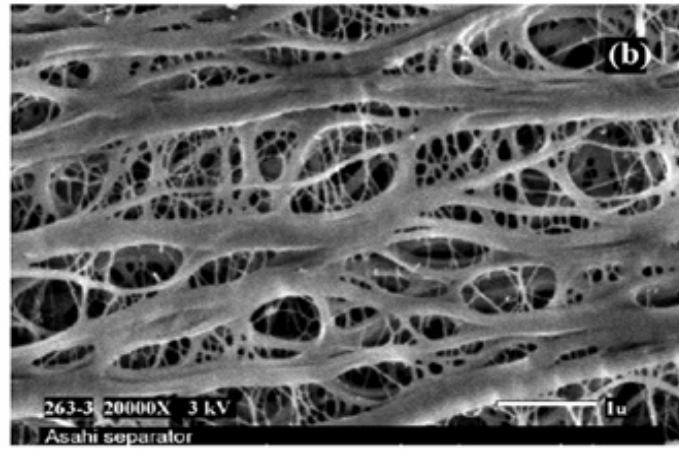
项目	单位	LF-A膜	LF-P膜	LF-F膜
厚度	μm	40~60	20~60	25~60
透气率	sec	20~50	20~50	10~35
热收缩 (MD) (at 170℃, 2h)	%	<3	<10	<1.5
破膜温度	℃	>200	>180	>200
拉伸强度	Kgf/cm ²	>100	>700	>450
刺穿强度	gf	>250	>500	>300
电解液润湿性		优	优	优
生产工艺		绿色环保	绿色环保	绿色环保



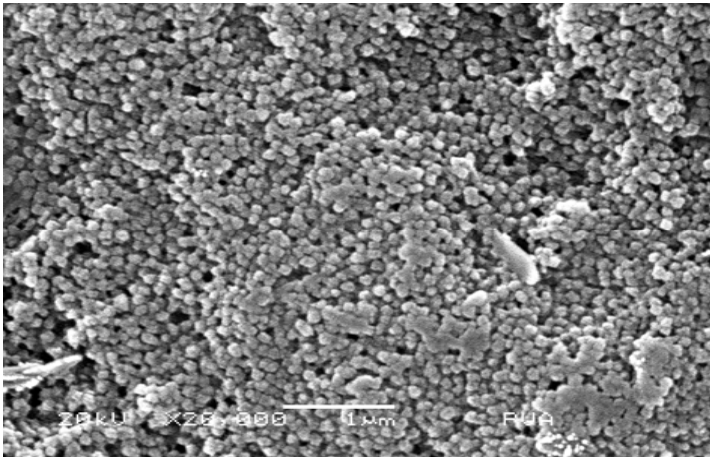
隔膜微观结构



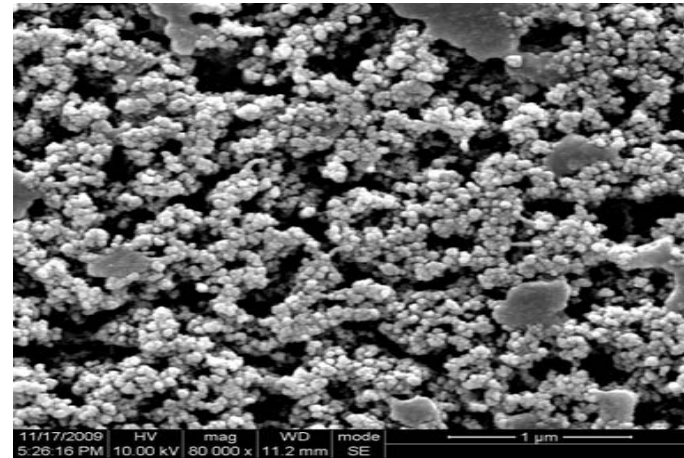
双向拉伸微孔膜(干法)



萃取法(湿法)



LF-A类隔膜

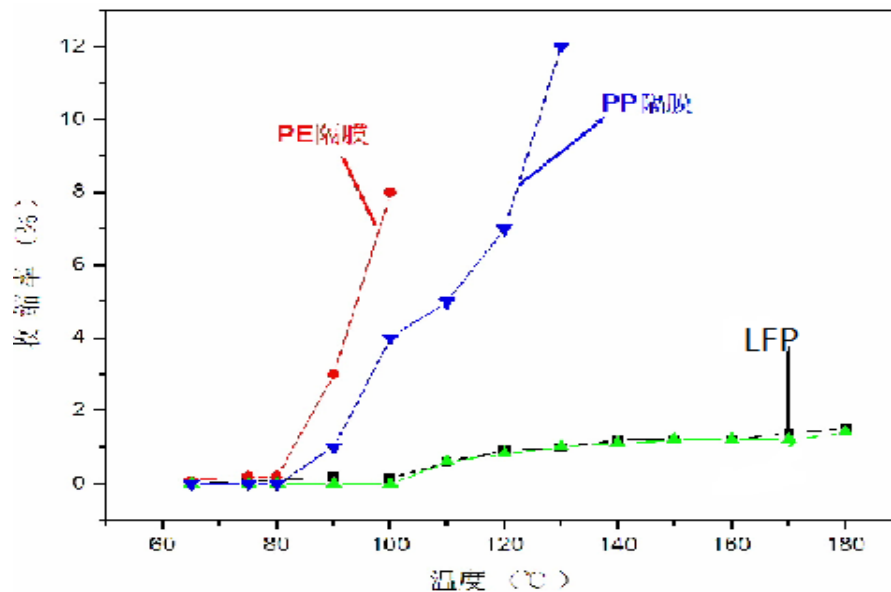


LF-F或P类隔膜



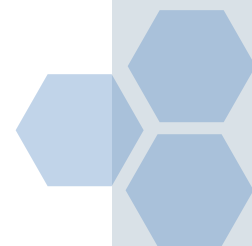


新型隔膜的耐温性能



.PE.PP与LF-P隔膜收缩率随温度的变化

PP微孔当温度为**130°C**时膜的收缩率达到了**12%**以上, 而**LF-P**膜当温度为**170°C**时膜的收缩率只有**1.5%**。



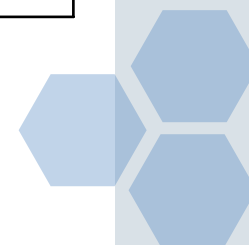


新型隔膜的耐温性能



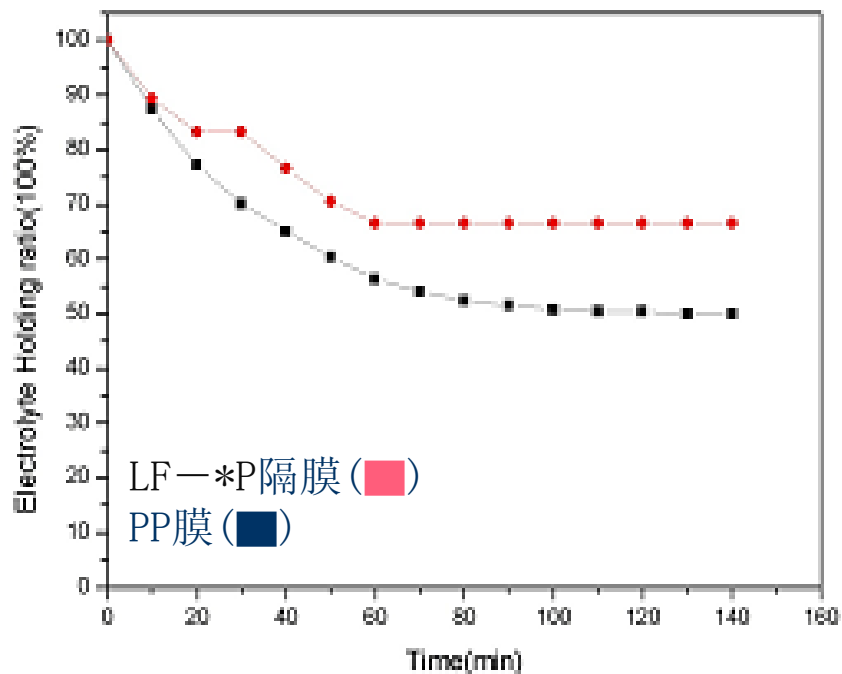
PP隔膜和LF-CP隔膜不同温度热收缩率比较

膜种类	90°C/2h	120°C/2h	150°C/2h	170°C/2h
PP隔膜	4.00%	10.75%	膜已粘连	膜已熔化
PP隔膜	4.00%	10.75%	71.75%	膜已熔化
LF-CP隔膜	3.12%	4.25%	7.50%	7.25%
LF-CP隔膜	3.00%	4.00%	7.00%	7.25%





新型隔膜吸液保液性能

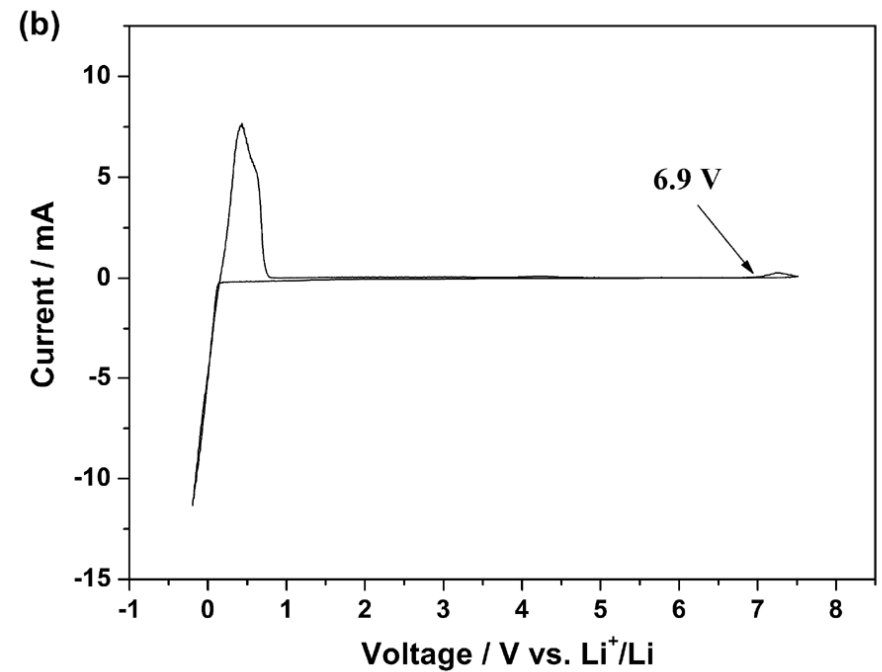
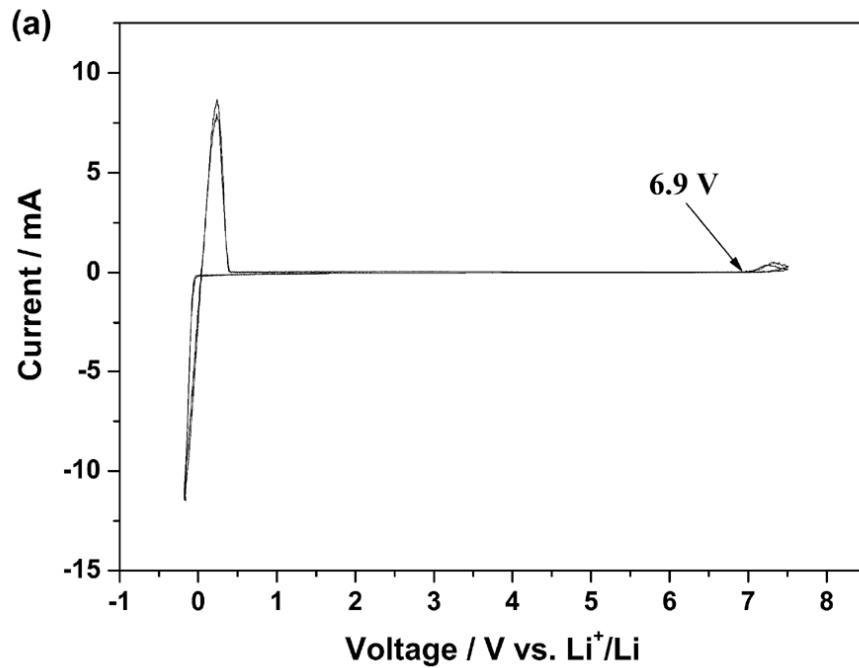


LF—隔膜与PP 膜保液性比较可知新型隔膜具有更好收液与保液性，这应归功于新型隔膜的强极性高分子材料的作用



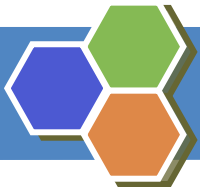


新型隔膜的电化学稳定性

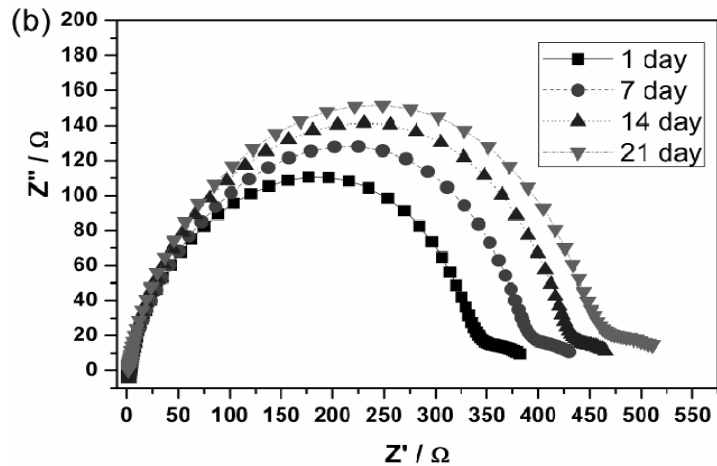
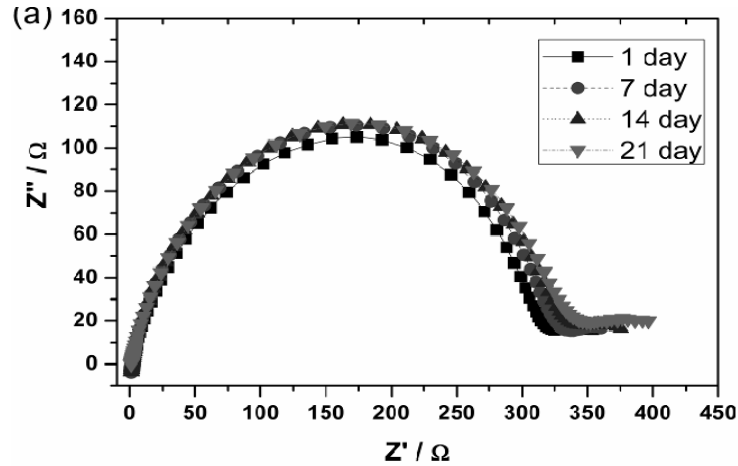


新型隔膜的循环伏安曲线，扫描速度： 5 mV s^{-1}





新型隔膜的电化学稳定性



Li/新型隔膜/Li电池 (a)

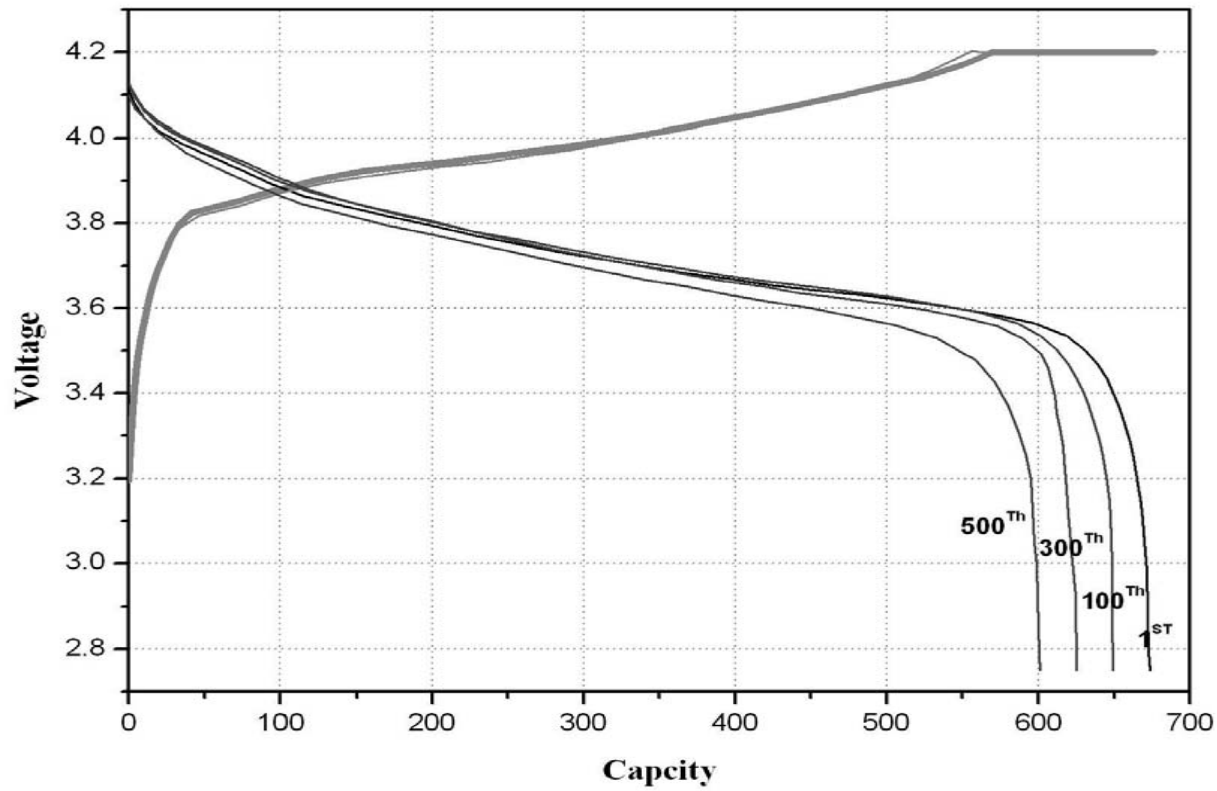
和Li/PP/Li (b) 的电化学

阻抗谱随时间变化的情况





新型隔膜LiCoO₂电池充/放电特性曲线

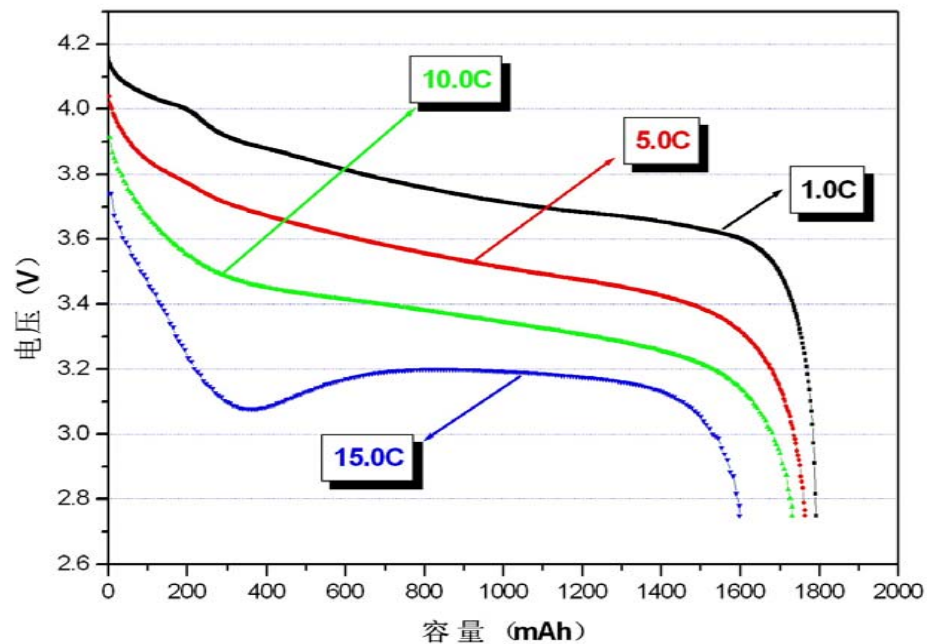


充、放电特性曲线

电池经**500**次**1C**充放后还有**88%**的容量保持率



新型隔膜电池倍率特性

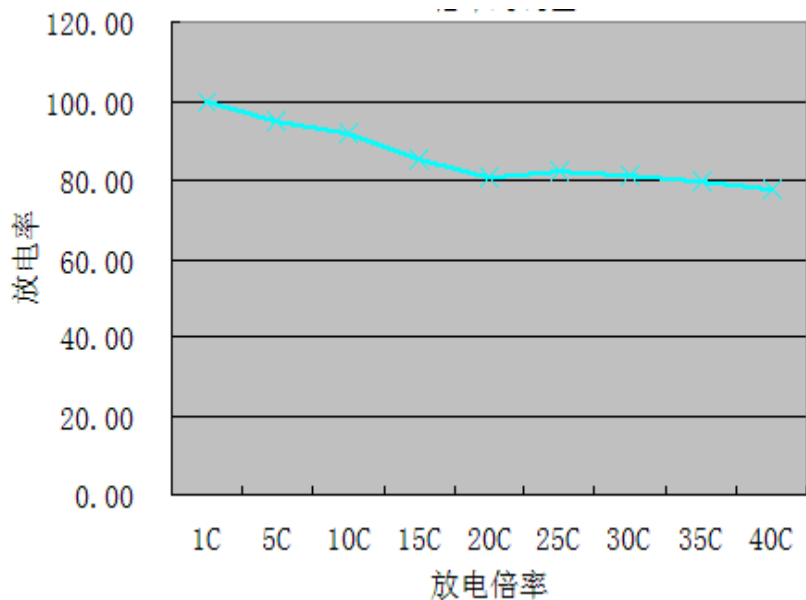


LiMn₂O₄/C 电池倍率曲线

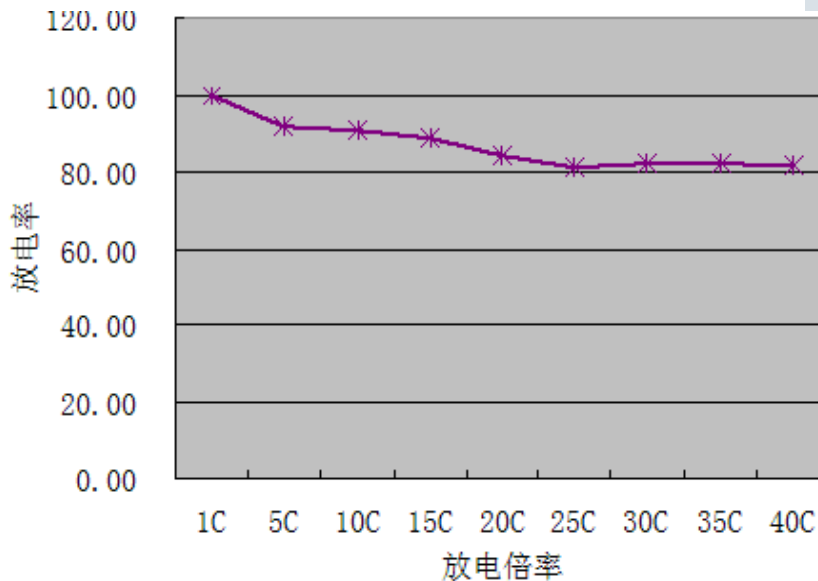
倍率	1.0C	5.0C	10.0C	15.0C
容量mAh	1792	1763	1730	1598
容量百分率 (%)	100	98.4	96.5	89.2



LF隔膜电池倍率特性

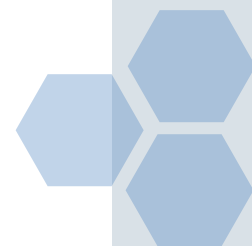


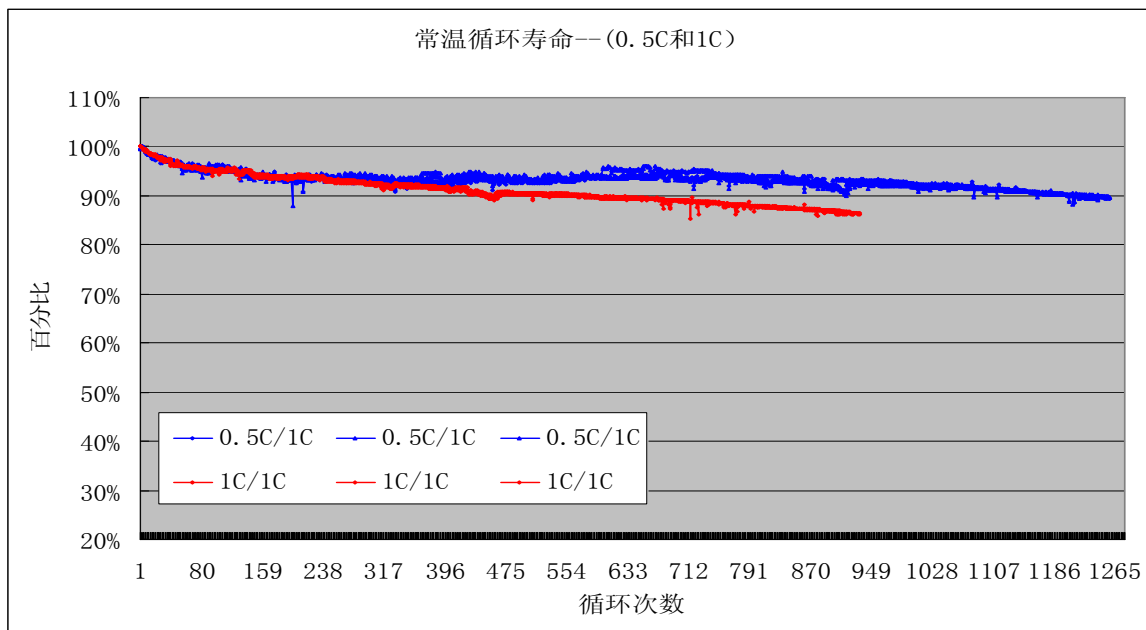
LF-A膜电池倍率特性



LF-P膜电池倍率特性

这是用新型隔膜组装的磷酸亚铁锂电池，它在**40C**倍率下放电还有**80%**的容量。

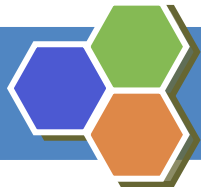




锰酸锂电池循环寿命测试结果

使用**LF-P**膜制备锰酸锂**10Ah**电池以**0.5C**充/**1C**放循环**1260**次容量保持率还有**88%**以上；以**1C**充/**1C**放循环**940**次容量保持率还有**85%**以上。





新型隔膜电池内阻变化情况

锂离子电池循环次数与电池内阻

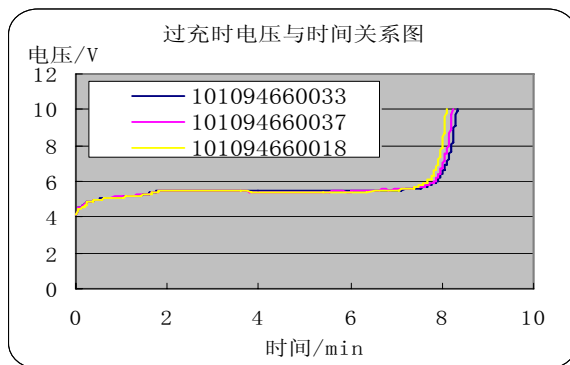
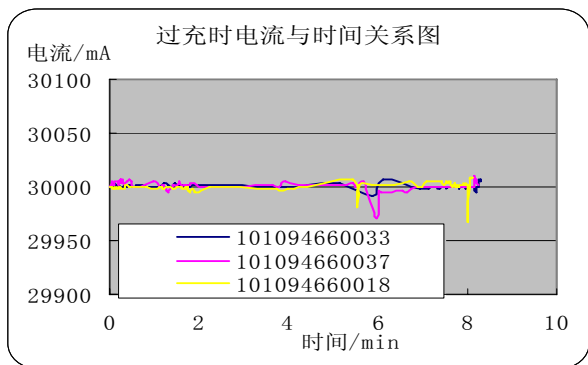
电池种类	循环次数				
	1	200	300	400	1000
PP膜电池 (mΩ)	25	26	28	34	/
LF膜电池 (mΩ)	26	27	26	26	28

从表中比较可知：**PP膜电池**循环**400**次后内阻由**25**增大到**34 mΩ**，而**LF膜电池**循环**1000**次后内阻由**26**增大到**28 mΩ**。它体现了**LF膜电池**具有更好的电池性能稳定性。



新型隔膜电池安全性

3C/10V过充测试-结果 >>>



电芯编号	最高温度/°C	是否冒烟	是否起火	是否爆炸
101094660033	102.0	×	×	×
101094660018	106.7	×	×	×
101094660037	99.0	×	×	×



10Ah锰酸锂电池安全性能

穿钉测试一对比结果 >>>

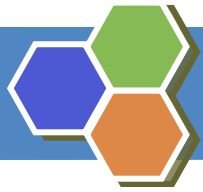


改性隔膜：通过了穿钉测试



常规隔膜：未通过穿钉测试





新型隔膜电池安全性

热箱测试—结果>>>



电芯编号	测试前电压/V	测试前内阻/mΩ	最高温度/℃	是否爆炸	是否冒烟	是否起火
101094660025	4.161565	1.94	128.4	×	×	×
101094660088	4.181767	1.80	131.2	×	×	×



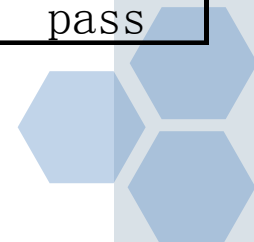


新型隔膜电池安全性

撞击测试—结果 >>>

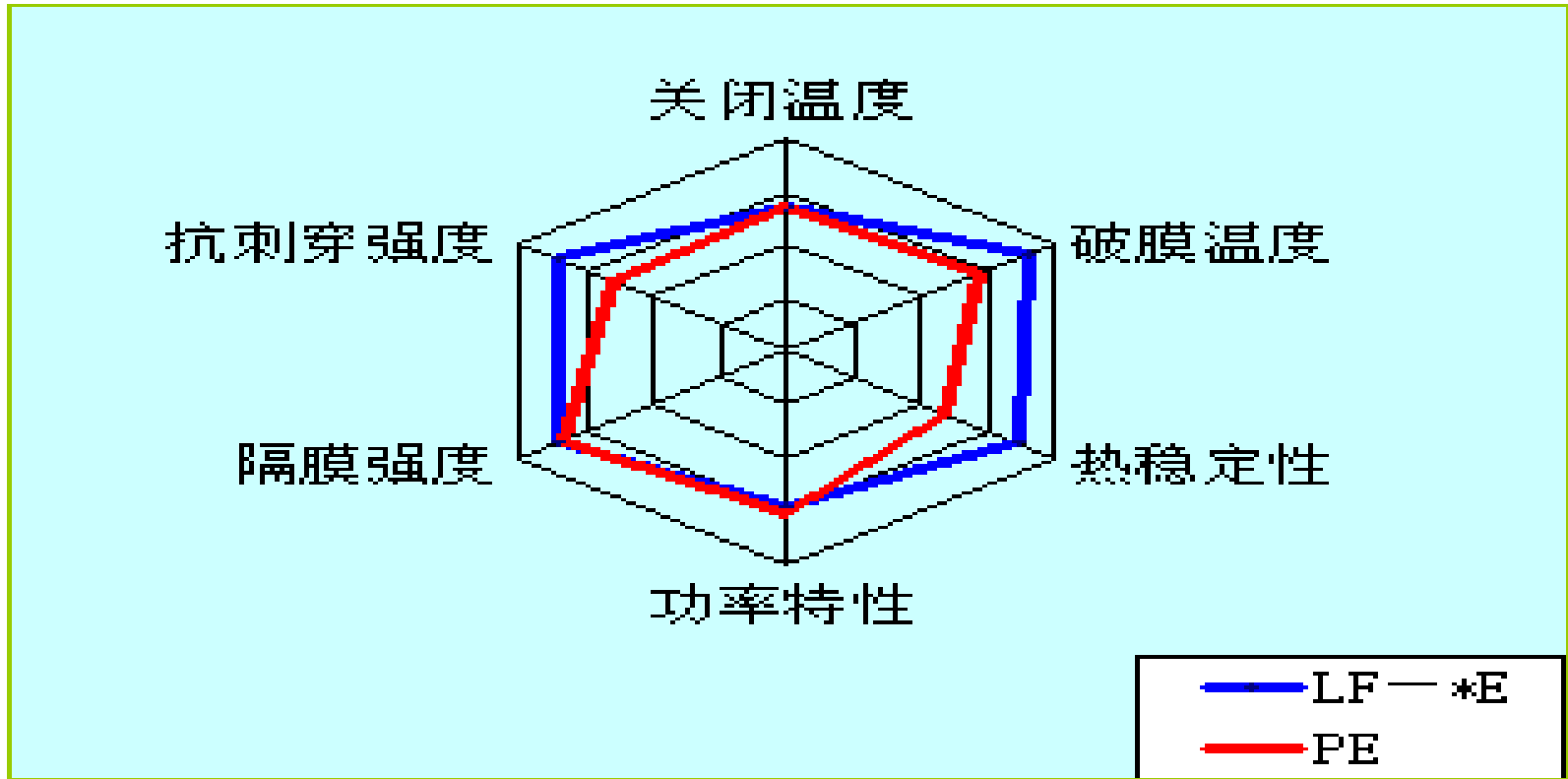


电芯编号	测试前电压/mV	测试前内阻mΩ	无冒烟	无起火	无爆炸
101094660019	4.1684	2.2	pass	pass	pass
101094660046	4.1691	2.4	pass	pass	pass
101094660148	4.1669	2.3	pass	pass	pass





新型隔膜综合性能



新型隔膜在保证基本性能前提下，其热性能和保液性能有明显提高，因此保证了电池安全性和循环性能。





敬请专家指教！
谢谢



Thank You!

