

锂电池隔膜热分析

TA-009

摘要：本文介绍了使用热分析仪分析锂电池隔膜热力学性质的方法。试验结果表明，该方法对锂电池隔膜的材料组成和热性能分析都有重要作用。

关键词：TMA-60 DSC-60 热分析 锂电池 隔膜 热机械

随着世界各国对环保和新能源越来越重视，锂电池作为容量大，污染少的环保蓄电池，它的应用也越来越广。锂电池隔膜是锂电池的核心部件之一，其成本占整个锂电池成本的 20%-30%。在锂电池的结构之中，隔膜是锂电池内部的关键组件之一，隔膜的性能决定锂电池的界面结构和内阻等，直接影响电池容量、循环以及安全性能等特性，优异的隔膜不仅能提高电池的综合性能，而且还是某些特种电池必不可少的组件。

锂电池隔膜一般为微孔聚烯烃隔膜，其中主要使用 PE 隔膜，少部分领域使用 PP 隔膜。隔膜作为锂电池的核心高科技组件，对制造工艺有较高的要求。首先，隔膜作为电解液的隔离层，必须要有一定的机械强度，而且越大电流放电和大容量，越是需要更大的机械强度，防止安装电池时出现物理破损导致短路。其次，锂电池隔膜的微孔结构需要具有适当的孔径并均匀分布，孔径

太大容易导致正负极短路，孔径太小会导致电阻率太大，分布不均匀会导致局部电流过大影响电池性能。并且，当电池充电过度或者电流放电过大的情况下，电池会发热升温，隔膜在这种情况下收缩幅度不应过大导致正负极接触短路，应该能正常起到隔离正负极的作用。最后，当电池因充电器失灵、安全电流失灵等将导致过度充电或者电池外部短路大量放热时，隔膜达到熔点附近的状况下，隔膜应有自闭性能，自动缩聚成无孔绝缘层，对电池起到安全保护作用。

锂电池隔膜在制作工艺上要求很高，主要的制造方法有湿法合成和干法拉伸。而拉伸法又分为单向拉伸和双向拉伸，其中双向拉伸的隔膜两个方向的机械强度相差不大，但单向拉伸的隔膜拉伸方向的强度是横向的 10 倍以上。

根据锂电池隔膜特点，我们使用热机械和视差扫描量热仪对锂电池隔膜的热学性质进行检测。

材料和方法

1.1 仪器及试剂

Shimadzu TMA-60 热机械分析仪
Shimadzu DSC-60A 差示扫描量热仪
TA-60WS 热分析工作站
FC-60A 气体流量控制器
SSC-30 样品密封 / 卷边器

TMA-60 拉伸夹具

Shimadzu 十万分之一电子天平

1.2 分析条件

氛围：氮气氛围

气体流速：30 mL/min

冷却方式：风冷

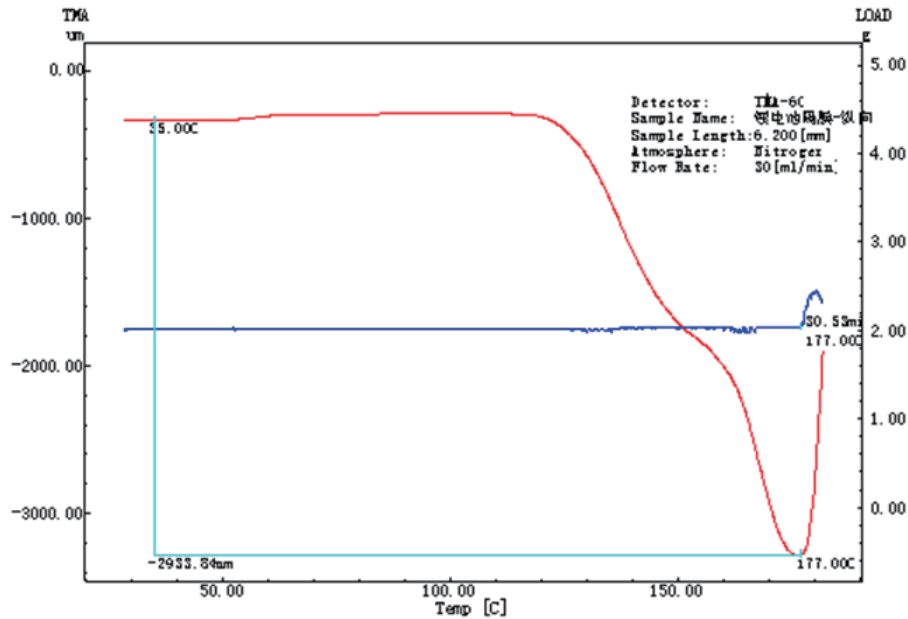
1.3 分析方法

热机械测量方法：将样品按照隔膜纹理方向，裁成横向和纵向两种样品，分别安装拉伸夹具上，使用拉伸夹具进行测量。测量开始前读取样品长度。

■ 结果与讨论

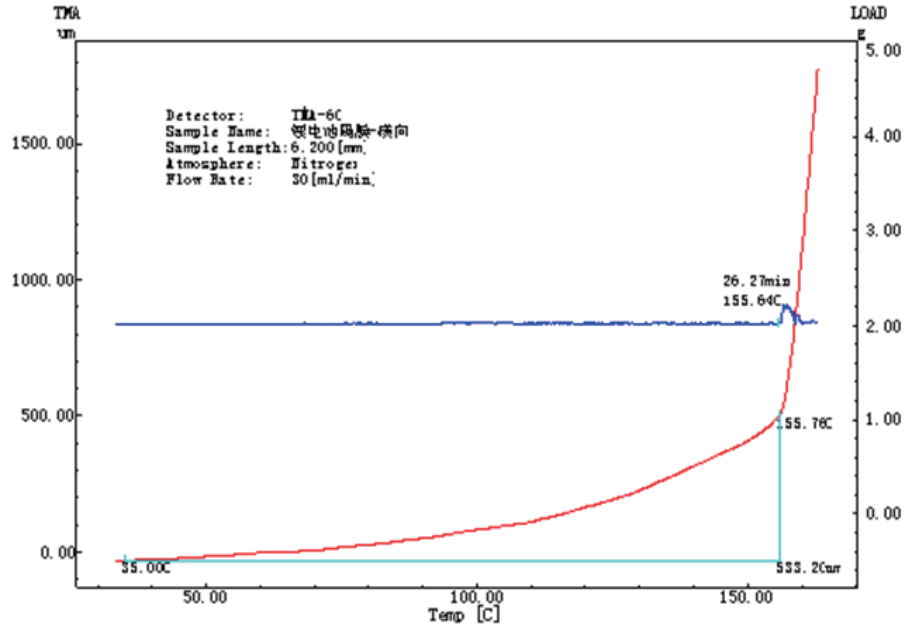
2.1 热机械 TMA-60 分析锂电池隔膜

使用 TMA-60 热机械分析仪分析锂电池隔膜纵向样品，压力为 2N。测得图谱如下：

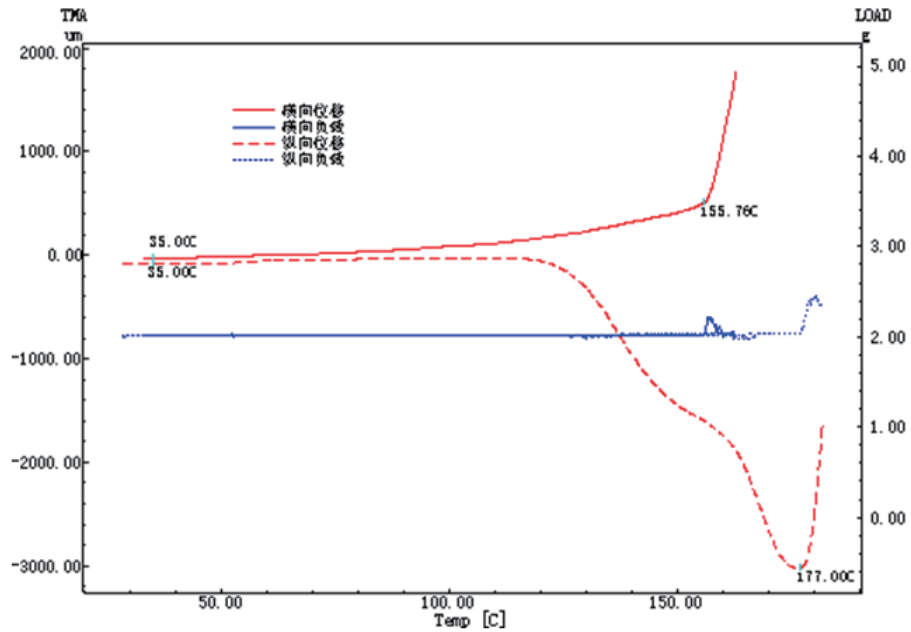


如上图所示，随着温度的升高，样品沿纵向收缩，原长 6.2 mm 的样品，当温度升高到 177°C 时，收缩幅度达到 2.93 mm。收缩比例接近 50%。之后负载线出现跳动，样品隔膜断裂。

使用 TMA-60 热机械分析仪分析锂电池隔膜横向样品，压力为 2N。测得图谱如下：



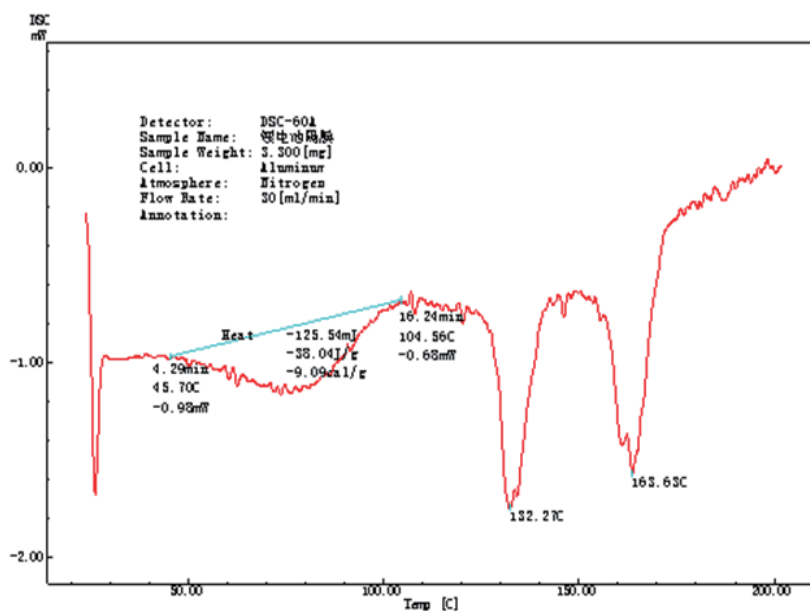
如上图所示，随着温度的升高，样品沿横向延伸，原长6.2 mm的样品，当温度升高到155℃时，延伸幅度达到0.53 mm。之后负载线出现跳动，样品隔膜断裂。



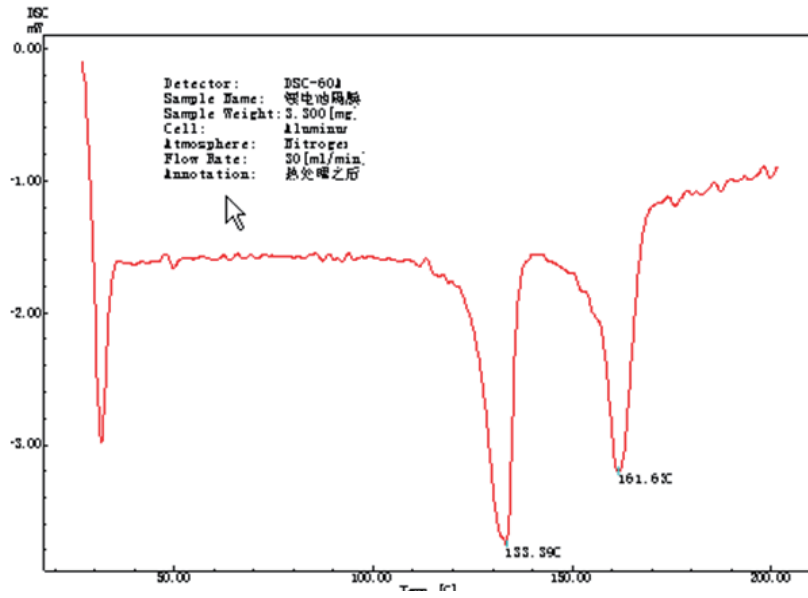
比较上述两个曲线，同样在负载 2N 下，纵向隔膜随温度升高，大幅收缩，横向在负载的作用下随温度升高，小幅延伸。证明此隔膜为单向拉伸法制造的隔膜，隔膜在纵向和横向热机械性质完全不同。

2.1 DSC-60A 分析锂电池隔膜

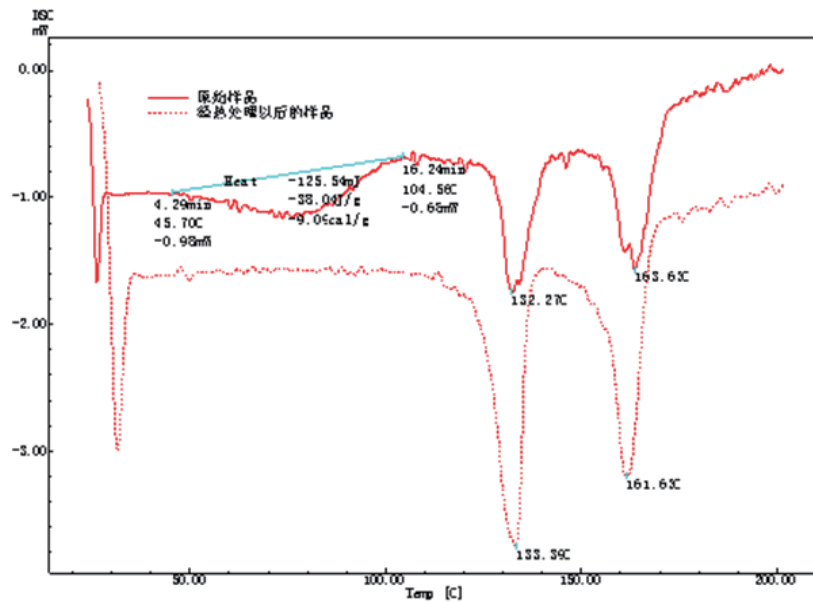
使用 DSC-60A 测量隔膜样品。用剪刀把隔膜剪成碎片，使用万分之一天平称量 3 ~ 4 mg，放入铝坩埚内，加盖压制，得到样品坩埚，放入仪器，在氮气保护的状态下进行测量。得到图谱如下。



如上图所示，隔膜在 45°C 到 104°C 之间有一个缓慢吸热峰。在 132°C 和 163°C 有两个比较尖锐的熔融峰。制备好的锂电池隔膜样品坩埚，在 200°C 30 min 热处理之后，使用 DSC-60A 进行样品分析，得图谱如下。



如上图所示，经过热处理的隔膜在133°C和161°C有两个比较尖锐的熔融峰。



如上图所示，经过热处理的隔膜 45°C到 104°C之间的缓慢吸热峰完全消失，缓慢吸热峰的消失证明隔膜有挥发性组分存在，这些挥发性物质经过热处理完全挥发后，图谱中不再出现。热处理前后两个熔融峰的位置的变化都不大，可以证明隔膜的主体材料在 200°C以下具有较好稳定性，且是由两种具有不同熔点的材料组成。

■ 结论

本文介绍了使用热分析仪器 TMA-60 和 DSC-60A 分析锂电池隔膜的热力学性质的方法。在热机械性能上，随温度升高，纵向隔膜大幅收缩，横向隔膜小幅延伸，隔膜在纵向和横向热机械性质完全不同证明此锂电池隔膜样品为单向拉伸法制造的隔膜。热性能方面，此锂电池隔膜在 45°C到 104°C之间有一个缓慢吸热峰，经热处理之后缓慢吸热峰消失，证明此隔膜有挥发性组分存在，热处理前后两个熔融峰的位置的变化都不大，可以证明隔膜的主体材料在 200°C以下具有较好稳定性，且是由两种具有不同熔点的材料组成。