



聚合物锂离子电池芯内包装材料

李永安 徐立球 连云港中金医药包装有限公司

摘要: 本文介绍了聚合物锂离子电池芯内包装材料的结构、分类, 说明了现有产品的技术质量现状, 着重阐述了软包装技术对聚合物锂离子电池行业发展的重要性, 最后描绘了该类包装材料的发展前景, 特别是研究开发的方向。

关键词: 聚合物锂离子电池、复合包装材料、软包装技术。

前言

聚合物锂离子电池在同等容量的前提下, 体积小, 重量轻, 循环寿命长(大于1000次), 无记忆效应(可随用随充电而不影响性能), 广泛应用于手机、掌上电脑, 手提电脑, 便携军用工具, 便携摄像机、DVD影碟机, 正加速开发应用于电动车(电动自行车、摩托车及汽车)。正是由于聚合物锂离子电池本身所具有的优异性能及其非常广泛的应用前景, 被誉为二十一世纪的绿色化学能源。它的研制成功, 主要取决于三大技术难题的解决, 即制膜技术、层压技术和软包装技术。这里的软包装技术指的是聚合物锂离子电池芯内包装(成型)材料的设计制造工艺技术和该材料的应用工艺技术(以下简称软包装技术)。

软包装材料的重要性

软包装技术是聚合物锂离子电池这一顶尖的高新技术行业中要解决的三大技术难题之一, 它被放在如此重要的地位, 说明该产品有高的技术含量, 在设计、制造及其应用上都和普通的复合包装材料在性能上有质的差别。到目前为止, 国际上仍没有一家公司的该项目产品能够完全满足聚合物锂离子电池对该产品的综合技术要求。因此, 聚合物锂离子电池芯内包装成型材料不仅仅是聚合物锂离子电池的包装问题, 而且是构成聚合物锂离子电池的一个不可缺少的重要组成部分。如果对这种软包装材料的重要性认识不够, 将很不利于它的设计和开发。

一、 聚合物锂离子电池要求软包装材料的阻隔性(如水分、氧气)比普通铝塑复合膜的阻隔性高10000倍, 如此高的阻隔性, 已经超出了仪器的检测精度。

二、 产品不能脱离包装而存在, 包装的使用寿命与产品的库存及使用寿命同期。包装已成为产品的一个不可缺少的重要组成部分, 产品的寿命周期, 实际上就是包装逐渐失效的过程, 没有包装, 就没有产品, 或者说包装失效, 产品随之报废。

三、 产品的使用过程(不断地充放电过程), 是一个动态的电化学反应过程, 软包装材料本身要能有效抵制内部电解液对它的溶胀、溶解、渗透、吸收及电化学反应。

四、 电池内的电解液是由多种有机溶剂和遇水分能迅速产生强腐蚀性氢氟酸的锂盐存在。多种有机溶剂通常会溶胀, 溶解、吸收软包装材料, 尤其是它们是通用复合材料用胶粘剂的良好溶剂, 会破坏复合层间粘结效果, 改变电解液中各组份的浓度, 进而影响电池的电性能。而强腐蚀性氢氟酸的存在, 将严重腐蚀铝箔, 使内膜与铝箔分离, 进而把铝箔腐蚀穿孔, 从而破坏了整个包装。

五、 软包装材料内膜必须耐电池电芯周边毛刺的穿刺及高温和压力作用下热封时金属电极与软包装材料中铝箔的绝缘性。聚合物锂离子电池芯周边有铜网和铝网的毛刺, 在抽真空收缩时, 毛刺会猛刺内膜, 可能会刺穿内膜直至铝箔, 那么电芯内的氢氟酸将直通铝箔造成点状腐蚀, 加速电化学腐蚀, 改变电解液的组成, 严重时铝箔腐蚀穿而漏液, 同时也会造成短路, 导致电池报废。金属电极片厚度100 μ 左右, 在170 $^{\circ}$ C左右的热封温度和3kg/cm²左右的压力下热封时, 内膜中如果没有耐高温的绝缘层存在的话, 金属电极常常被压到包装铝箔上, 造成短路, 使电池报废, 成品率降低。

由于这种特殊的高性能要求, 使该产品软包装技术成为聚合物锂离子电池行业的三大技术难题之一。

软包装材料的结构和分类

聚合物锂离子电池芯内包装材料按不同的方式可能有多种分类方法。但最常见的有如下两种分类方法: 按是否需要冷冲压成型分类和内膜热封层是否具有与金属电极直接热封的性能分类。

一、 按是否需要冷冲压成型分为冷冲压成型膜和非冷冲压成型膜。

冷冲压成型膜的典型结构为:

- I、NY₁₅₋₂₅/AL₄₀₋₆₀/NPP₅₀₋₇₀
- II、PET₁₂/NY₁₅₋₂₅/AL₄₀₋₆₀/NPP₅₀₋₇₀
- III、NY₁₅₋₂₅/AL₄₀₋₆₀/NPE₅₀₋₇₀
- IV、PET₁₂/NY₁₅/AL₂₆₋₃₀/NPE₅₀₋₇₀

非冷冲压成型膜结构为:

- I、NY₁₅₋₂₅/AL₂₆₋₃₀/NPP₅₀₋₇₀

- II、PET₁₂/AL₂₆₋₃₀/NPP₅₀₋₇₀
- III、NY₁₅₋₂₅/AL₂₆₋₃₀/NPE₅₀₋₇₀
- V、PET₁₂/AL₂₆₋₃₀/NPE₅₀₋₇₀
- VI、PET₁₂/NY₁₅/AL₂₆₋₃₀/NPP₅₀₋₇₀

注：NPP₅₀₋₇₀是指热封层是PP类的特殊多功能层，特点是不能与金属直接热封。

NPE₅₀₋₇₀是指热封层为改性聚乙烯类的特殊多功能层，特点是可以与金属电极直接热封。

二、按内膜热封层是否具有与金属电极热封的性能分为：

1、可直接与金属电极热封膜：

- NY₁₅₋₂₅/AL₂₆₋₃₀/NPE₅₀₋₇₀
- PET₁₂/AL₂₆₋₃₀/NPE₅₀₋₇₀
- PET₁₂/NY₁₅/AL₂₆₋₃₀/NPE₅₀₋₇₀
- NY₁₅₋₂₅/AL₄₀₋₆₀/NPE₅₀₋₇₀

2、不能直接与金属电极热封膜：

- NY₁₅₋₂₅/AL₂₆₋₃₀/NPP₅₀₋₇₀
- PET₁₂/AL₂₆₋₃₀/NPP₅₀₋₇₀
- PET₁₂/NY₁₅/AL₂₆₋₃₀/NPP₅₀₋₇₀
- NY₁₅₋₂₅/AL₄₀₋₆₀/NPP₅₀₋₇₀

软包装材料的技术要求

由于聚合物锂离子电池96年才在实验室开发成功，而批量化生产不过三四年的时间，该包装膜的开发研制比电池更晚一些，没有形成国际标准，国内进行深度研究的厂家微乎其微，更没有标准可循。我公司开发的电池包装膜，是经过对国内具有实力的锂离子电池厂（厦门宝龙工业、惠州TCL全能、东莞新能源ATL、顺德精进电子等）将近两年的沟通与合作，逐步形成了产品质量的一些基本要求。这些基础要求，成为目前产品的技术指标，其中有些指标可以定量描述，能通过合适的方法检测，有的却不能用先进的方法检测出来。有些要求只能定性描述，找不到合适的方法检测。另外，随着电池厂工艺的改进，技术的进步，对电池性能要求的提高，很多指标也要相应变化，特别是随着电池膜对电池本身电性能研究的深入，还会提出更新的技术要求。这些要求都将是今后技术标准的重要组成部分。下面将该产品现有的技术要求介绍一下。

一、外观：不允许有针孔、异物、粘连、涂层不均匀、复合导间分离及明显损伤、气泡、皱纹、脏物等缺陷。

二、厚度：复合膜总厚度150u以内（成型），120u以内（非成型）。

三、阻隔性：

- 1、水蒸汽透过量 $<10^{-4}g/m^2 \cdot d \cdot 1atm$
- 2、氧气透过量 $<0.1cm^3/m^2 \cdot d \cdot 1atm$

四、冷冲压成型性：

- 1、冷冲压深度为3-8mm
- 2、不允许分层、破裂、针孔漏光
- 3、形状保持性，变形度 $a < 5^0$

五、热封强度：内膜被电解液浸泡渗透到三封口（在大约12天）时，封口强度 $>40u/15mm$ 。

六、鹂水泡性能：成品电池放在常温水中浸泡二十天封口严密，不产生鼓气现象。

七、电绝缘性：热封极片电阻率 $>1 \times 10^7 s^2 \cdot cm^{-1}$

电极与复合膜铝箔间的电阻率

八、内膜耐穿刺性能：内膜能经受电芯周边毛刺穿刺及热封时金属电极不与膜中间AL箔短路。

成品点状腐蚀率和短路率 $<1\%$ 。

九、耐电解液稳定性：电解液会溶胀、溶解吸收内层复合膜，特别是膜层间胶粘剂或粘结树脂，其中产生的HF会腐蚀复合膜中间的AL箔，造成AL箔与内膜的分离，从而产生漏液或气胀，使电池报废。三封口时，AL箔以内各层间剥离强度 $>2.5N/15mm$ ，从而保证封口的严密牢固性。

十、电性能：电性能指标正在进一步的摸索探讨之中，生产厂家暂时保密，不愿详细透露。电性能的实质是包装膜对电池充放率的影响，这种影响包括电绝缘性，对电解液组分平衡性影响，复合膜特别是AL箔以内膜被电解液浸泡后的电绝缘性等等。

十一、其它：膜的厚度偏差、尺寸偏差、热封耐折剥离、原膜层间初始剥离强度，断裂强度（ $>100N$ ）、断裂伸长率（ $>35\%$ ）等。

总之：该膜所要求的指标很多，其中最重要的指标也是与普通复合膜不同的地方是①极高的阻隔性；②良好的冷冲压成型性；③耐穿刺性；④耐电解液稳定性；⑤电性能（包括绝缘性）。

软包装材料的现状与发展动向

据了解，聚合物锂离子电池芯内包装成型材料目前完全被日本所垄断，欧美曾经开发出第一代非成型软包装膜，现基本上被淘汰，韩国曾经与日本一起占领国际市场，但近年来似乎有退出的迹象，国内真正深入该膜研究开发的厂家，除本公司外几乎没有。下面将本公司产品与日本、韩国主品主要指标进行综合比较，以便了解软包装膜的国际现状，为试图从事该产品开发研究的单位人员提供方向。

指标名称	国际水平	本公司
冷冲压成型性	日本、韩国	与日本相当、优于韩国
耐电解液稳定性	日本、韩国	优于韩国、低于日本
耐穿刺性（点状腐蚀）	日本、韩国	与韩国相当、优于日本
抗污染夹金属电极热封性	日本、韩国	与日本、韩国相当
对光、水汽的阻隔性	日本、韩国	与韩国相当、低于日本
电性能	日本、韩国	与韩国相当、高于日本
厚度	日本、韩国	比日本、韩国厚约25 μ

从上面的比较可以看出韩国退出市场的原因是产品性能没有竞争力，日本的最大优势是耐电解液稳定性好，从而导致阻隔性也好，产品使用寿命较长，它最大的弱点是耐穿刺性差，导致产品成品率低及电性能不良。本公司产品的最大优势是在有一定的耐电解液稳定性的基础上，耐穿刺性好，导致成品率高，电性能较好，更符合国产聚合物锂离子电池生产工艺。国内该产品今后的研究方向是如何彻底解决耐电解液的稳定性这一难题。

该产品今后的发展动向是：厚度更簿、重量更轻（满足超薄型手机要求）、耐电解液稳定更好、阻隔性更高，冷冲压成型性更好（冲深更深以满足手提电脑及电动自行车锂电池的要求）、耐穿刺性更优（更满足国产电池工艺技术），热封强度更高，电性能影响更小。

中国包装杂志社 版权所有

地址：北京市东城区东黄城根北街甲20号 邮编：100010

电话：(010)64036046 64057024 传真：(010)64036046

E-mail:zazhi@chianpack.org.cn zazhi@cpta.org.cn