

新材料技术

纯聚丙烯热法铝塑复合膜及其热封性能

石保庆¹, 李俊勇¹, 蒋欣², 宋鑫鑫², 姚巍³, 王顺^{2,3}

(1. 深圳市安博瑞新材料科技有限公司, 广东 深圳 518118; 2. 华中科技大学 物理学院, 武汉 430074;
3. 深圳华中科技大学 研究院, 广东 深圳 518057)

摘要: **目的** 为了提高铝塑复合膜的热封和抗腐蚀性能, 提出一种新的基于纯聚丙烯(CPP)的热法铝塑膜制备方法。**方法** 不同于传统的干法和热法工艺, 通过在铝箔表面沉积纳米金属防腐涂层直接实现纯CPP与铝箔的黏结, 解决单层纯CPP在铝箔表面不能直接淋膜热复合的技术难题。对铝箔和铝塑膜的表面形貌, 以及铝塑膜热力学性能、热封性能进行研究。**结果** 纳米涂层工艺提高了铝箔表面粗糙度, 增大了铝箔和CPP之间的接触面积。热封测试的实验结果表明纯CPP热法铝塑膜的一封热封强度超过了140 N/15 mm, 在电解液浸泡后的二封热封强度仍接近于140 N/15 mm。**结论** 纯CPP热法铝塑膜具备良好的热封和耐电解液腐蚀性能, 在动力电池领域具备应用前景。

关键词: 软包锂离子电池; 铝塑复合膜; 热法; 热封性能; 抗腐蚀

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)23-0112-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.23.014

Aluminum Plastic Composite Films Prepared by Pure Polypropylene Thermal Method and Its Thermal Sealing Properties

SHI Bao-qing¹, LI Jun-yong¹, JIANG Xin², SONG Xin-xin², YAO Wei³, WANG Shun^{2,3}

(1. Shenzhen ABR New Materials, Guangdong Shenzhen 518118, China; 2. School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3. Research Institute of Shenzhen Huazhong University of Science and Technology, Guangdong Shenzhen 518057, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a novel thermal method based on pure CPP layer for preparation of aluminum plastic film to improve the thermal sealing and anti-corrosion performance of aluminum plastic film. Different from the traditional dry and thermal method, a single layer of pure polypropylene (CPP) was casted onto the aluminum foil with pre-deposited nano metal anticorrosive coating, resulting in strong bonding between CPP and aluminum. This method solved the long-standing problem of poor adhesion between pure CPP and aluminum. The surface morphology of aluminum foil and aluminum plastic film as well as the thermodynamic properties and thermal sealing properties of and aluminum plastic film were studied. The nano coating increased the surface roughness of the aluminum foil, leading to larger contact area between CPP and aluminum. The thermal sealing test results showed that the thermal sealing strength of the first sealing of pure CPP thermal method exceeded 140 N/15 mm. After soaking in electrolyte, the thermal sealing strength of the second sealing was still close to 140 N/15 mm. The aluminum plastic film produced by pure CPP thermal method exhibits good thermal sealing performance and electrolyte corrosion resistance. It is suitable for the application in power batteries.

收稿日期: 2022-08-09

基金项目: 国家自然科学基金(12074134); 深圳市科技计划(JCYJ20180507183904841)

作者简介: 石保庆(1968—), 男, 总工程师, 主要研究方向为锂离子电池铝塑膜。

通信作者: 王顺(1982—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为凝聚态物理。

KEY WORDS: soft packed Li-ion battery; aluminum plastic composite film; thermal method; thermal sealing properties; anti-corrosion

软包锂离子电池自 20 世纪 90 年代实现产业化应用以来,逐渐成为当前综合性能最好的电池系统,在移动电话、智能平板、笔记本电脑、数码相机等 3C 消费电子产品领域有着广泛应用^[1]。随着新能源汽车的快速发展,锂离子动力电池在未来的电动汽车和储能领域也有着非常好的应用前景^[2]。动力电池的封装主要包括方形、圆柱和软包三大技术路线^[3-4]。其中软包锂离子电池具有安全性能好、体积小、质量小、能量密度高等优势。此外软包电池能够提供更大的放电电流和更高的放电平台,电池储存期也更长^[3,5]。得益于新能源汽车的快速发展,软包动力电池越来越受到市场的青睐,是动力锂离子电池今后发展的重要方向^[6-7]。

铝塑复合膜(以下简称铝塑膜)是软包锂离子电池的封装材料。铝塑膜与电芯和电解液直接接触,起保护作用。铝塑膜需要具备耐穿刺性、高阻隔性、耐电解液腐蚀性、耐高温性、绝缘性等特点^[8]。铝塑膜由尼龙、铝箔和聚丙烯(CPP)3 层组成,分别承担保护、阻隔和热封的作用。热封性是铝塑膜的关键技术指标,热封强度低会导致热封不紧、热封开口、热封折边开口、热封漏液等问题,会直接导致锂电池报废。动力软包电池在安全性和耐久性方面的要求严格,对铝塑膜的热封性能提出了更高的要求,因此铝塑膜的热封性能的研究是将软包锂离子电池的应用推广到动力电池的最基本前提^[9-10]。

铝塑膜的制备难点是铝箔和 CPP 界面的黏结性能与耐腐蚀性能差,CPP 易从铝箔上脱落,影响热封性能^[11]。目前铝塑膜在生产中,主要采用 2 种工艺解决这一问题,分别称为干法和热法^[12]。干法(图 1a)是先将 CPP 吹塑或挤塑成膜,然后再将 CPP 膜和铝箔依靠胶水进行胶黏复合。热法(如图 1b)是利用

改性 CPP 形成多层 CPP 结构。改性 CPP(CPP1)和纯 CPP(CPP3)分别承担与铝箔黏结和热封的作用,它们之间一般靠过渡 CPP(CPP2)层连接。干法的优势在于对设备的要求不高,并且具有冲深、防短路、剪裁性能好和延展性高等特点;热法虽对设备的要求高,但具有耐电解液和抗水性好等优点。干法胶黏层在锂电池电解液中易被溶胀、溶解,导致铝塑膜 CPP 层开裂脱层和电解液变质,故被应用于保质期要求不长的锂电池领域。热法由于没有可溶于电解液的胶黏层,故热法工艺铝塑膜广泛应用于软包动力锂电池^[13-14]。

根据锂离子电池生产工艺要求,铝塑膜的热封性能一般由 2 项指标衡量,常称为一封强度和二封强度,分别指的是铝塑膜对折后 CPP 层与 CPP 层直接热封接合后的热封强度,以及铝塑膜内层 CPP 浸泡锂离子电池电解液若干时间之后对折热封接合后的热封强度。范洋等^[15]对铝塑膜的一封工艺进行了研究。

干法铝塑膜由于 CPP 在成膜过程中膜表面形成致密层和少量氧化层,使得干法铝塑膜的热封强度一般较低。因 CPP 膜表面致密,在二封时 CPP 内含有的电解液气化排除慢,形成二封微孔,使得二封强度相对一封强度下降很多。此外干法铝塑膜的胶黏层可能在电解液中溶胀溶解,造成 CPP 和铝箔脱落。热法铝塑膜 CPP 多层结构,且各 CPP 层熔点、凝固点不同。在实际应用中各 CPP 层在同一条件下同时热封,在压力下热封时各 CPP 层间相互间有渗透,因凝固点不同,CPP 膜微观上存在凝固时间差,造成热封层微观上存在微分层、微孔隙等,限制了热封强度且因热封层疏松导致热封层阻隔性降低。在二封时 CPP 内含有电解液气化排斥凝固点低的 CPP,形成热封气孔、热封虚封等,造成二封比一封的热封强度低。

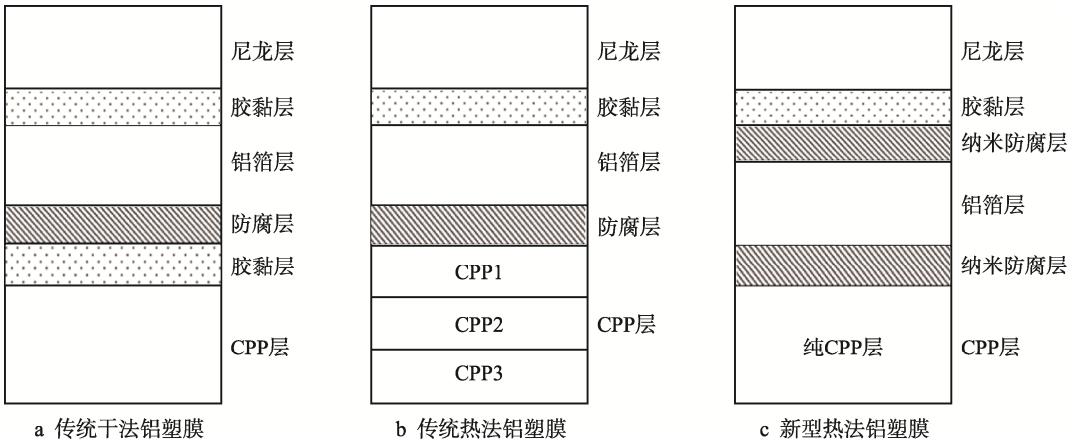


图 1 3 种不同种类铝塑膜结构
Fig.1 Diagrams of three aluminum plastic film structures

防腐处理作为耐腐蚀的技术手段之一,常被用于铝箔的表面处理^[16-18]。华东理工大学 Xia 等^[19]利用硅烷偶联剂和铬酸盐-磷酸盐溶液处理铝箔表面,经处理后铝箔的粗糙和多孔表面可以提高黏合强度和热封强度。华东理工大学 Xu 等^[20]通过利用 KH570-Ce 溶液处理铝箔表面,使其表面形成了一层均匀的疏水涂层,由于硅烷和 Ce 的协同作用,内胶与 KH570-Ce 处理的铝箔基材之间的附着力大大提高。Cecchettoto 等^[17]利用质量分数为 5% 的绿宝石碱 (EB) N-甲基吡咯烷酮溶液制备的绿宝石碱 (EB) 薄膜对铝合金在中性环境下的腐蚀防护非常有效。

为了提高铝塑膜的热封性能,文中提出一种新的热法纯 CPP 铝塑膜制备方法。该方法先采用铬酸盐-磷酸盐溶液对铝箔表面进行多次处理,在铝箔表面形成纳米防腐涂层。该防腐涂层既能防止电解液的腐蚀,又能实现与 CPP 层的黏结。该方法兼顾干法与热法的优点,具备良好的热封性能和耐电解液腐蚀性。

1 实验

1.1 材料

实验选取 40 μm 铝箔,并通过铬酸盐-磷酸溶液做表面处理,通过控制反应温度、反应速度、溶液浓度,在铝箔表面沉积纳米态的铬金属防腐涂层。铬酸盐-磷酸溶液是通过三氧化铬、磷酸和成膜剂按比例溶解在去离子水中,然后在室温下搅拌形成铬酸盐-磷酸盐转化溶液。随后热淋膜 CPP, CPP 层厚度为 40 μm 。

1.2 试样尺寸

首先将铝塑膜剪裁成长度为 150 mm、宽度为 15 mm 的样品条,然后将要热封的样品条对折 (CPP 层在里面),对折位置向上 5~10 mm 处用热封机热封。

1.3 实验仪器

实验使用半自动热封机 (东莞市精鼎自动化设备科技有限公司研制) 对试样进行热封,热封后的试样在单柱拉力机 (设备型号 QB-8102, 上海庆博试验设备公司研制) 上进行热封强度测试。扫描电子显微镜 (SEM) 测试采用 Sigma VP 型号 (德国卡尔蔡司公司研制) 和 Nova NanoSEM 450 型号 (荷兰 FEI 公司研制) 的设备。原子力显微镜 (AFM) 采用 Dimension Edge 型号 (美国布鲁克公司研制) 的设备。差示扫描量热仪 (DSC) 测试采用 Diamond DSC 型号的设备 (美国 PerkinElmer Instruments 公司研制)。

1.4 实验方法

一封测试: 样品条在热封后直接进行热封强度测试。

二封测试: 样品条在电解液 (EC、DMC、DEC 的体积比为 1:1:1, LiPF_6 浓度为 1 mol/L) 中分别浸泡 24、48 和 72 h 后将电解液擦拭干净后进行热封,随后进行热封强度测试。

耐氢氟酸测试: 样品条在体积分数为 99.95% 电解液 (EC:DMC:DEC 体积比为 1:1:1, LiPF_6 浓度为 1 mol/L) 和体积分数为 0.05% 的氢氟酸混合溶液中浸泡 24、48 和 72 h 后将混合液擦拭干净后进行热封,随后进行热封强度测试。

2 结果与讨论

2.1 防腐涂层处理后的铝箔表面性质

箔表面处理技术是该方法的成功的关键。图 2 展示了铝箔表面在经过纳米涂层技术处理前后的对比。通过 SEM 图像 (图 2a、b) 可以看出,铝箔表面在处理前较为平整,而在处理后呈现纳米尺度的图案,显示纳米涂层较为粗糙。AFM 的实验结果 (图 2c、d) 进一步验证了这一结论,铝箔表面的粗糙度从处理前的 17.9 nm 提高到了 94.5 nm。粗糙度的提高有效增大了铝箔和 CPP 的接触面积,是两者之间黏结性能增强的重要原因。

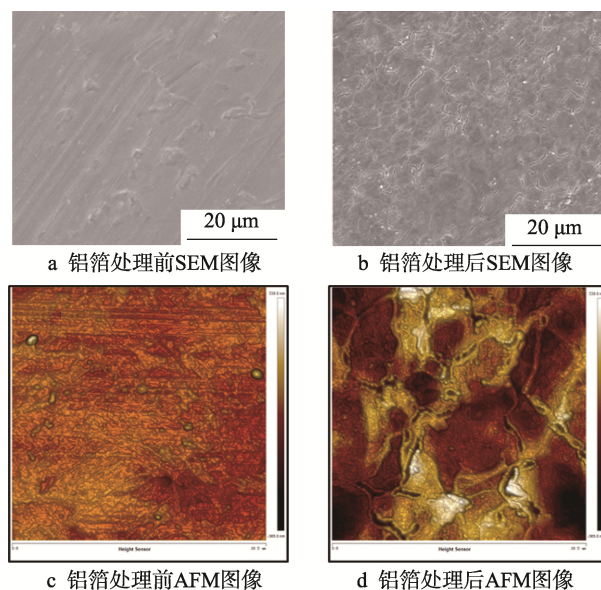
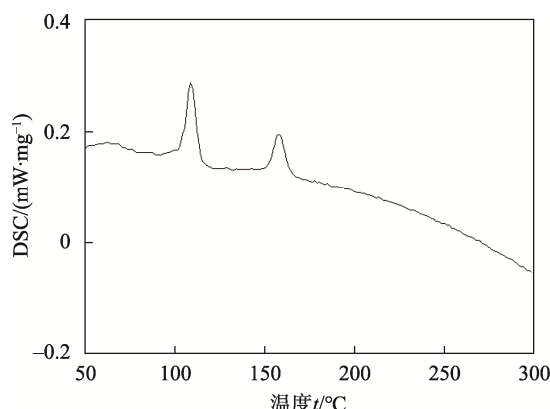


图 2 铝箔处理前后对比
Fig.2 Aluminium foils with and without nano coating

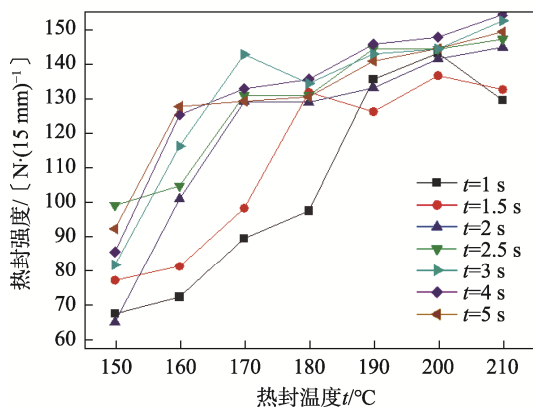
2.2 热法纯 CPP 铝塑膜一封性能研究

图 3a 为样品的 DSC 曲线,可以看出铝塑膜中 CPP 的熔点为 158 $^{\circ}\text{C}$ 。样品一封后的热封强度在不同热封时间下随温度变化的关系见图 3b,每个数据点为同一条件下热封的 6 个样品的平均值。可以看出,样品的热封强度从 150 $^{\circ}\text{C}$ 到 180 $^{\circ}\text{C}$ 之间有明显

的上升趋势。在 180 °C 到 200 °C 之间, 热封强度超过 140 N/15 mm, 且随温度变化不太明显, 因此, 180 °C 到 200 °C 之间是合适的热封温度区间。热封时间越短, 热封强度对温度的依赖性越强。高温和长的热封时间有利于提高样品的热封强度, 原因是样品在热封过程中需要吸收足够的热量, 使 CPP 完全熔融, 实现黏合。200 °C 以上的热封温度会使铝塑膜表面的尼龙层融化, 破坏铝塑膜的完整性。



a 铝塑膜的DSC曲线



b 铝塑膜一封强度和热封温度的关系

图 3 铝塑膜的一封热封强度
Fig.3 Heat sealing strength of aluminum plastic composite films after first sealing

2.3 二封性能及耐氢氟酸性能研究

采用 190 °C 的热封温度和 3 s 的热封时间对样品进行二封性能及耐氢氟酸性能研究。首先将同样条件下热封的 48 个样品分成 8 组, 每组 6 个。其中 3 组样品在电解液中分别浸泡 24、48、72 h 后进行热封测试, 另外 3 组样品在体积分数 99.95% 的电解液和体积分数 0.05% 的氢氟酸混合液中分别浸泡 24、48、72 h 后进行热封测试。2 组未浸泡电解液和氢氟酸混合液的样品作为对照组直接进行热封测试。热封强度随浸泡时间的变化关系见图 4, 每个数据点为 6 个样品的平均值。可以看出, 2 个对照组样品的热封强度基本相同, 说明样品良好的一致性。在电解液浸泡 24 h 后, 二封的热封强

度相比起未浸泡电解液样品的只下降了 3% 左右, 而继续浸泡电解液并不会造成二封的热封强度的进一步下降。为了进一步验证样品的耐腐蚀性, 在电解液中加入体积分数 0.05% 的氢氟酸, 制成了电解液和氢氟酸的混合液。值得说明的是, 在锂电池的实际生产和使用的过程中, 虽然有可能产生氢氟酸, 但是其体积分数一般远低于 0.05%, 因此该实验是极端条件下的测试。在浸泡混合液 24 h 后, 样品热封强度下降 4% 左右, 而继续在混合液中浸泡会造成热封强度的进一步下降, 浸泡 72 h 后的样品的热封强度为一封热封强度的 90% 左右。从以上结果可以看到, 因为没有使用胶水和多层 CPP 结构, 热法纯 CPP 铝塑膜展现了良好的耐电解液腐蚀性, 二封热封强度与一封强度相比变化较小, 即使在极端的氢氟酸混合液的浸泡后, 仍然能够保持良好的热封性能。

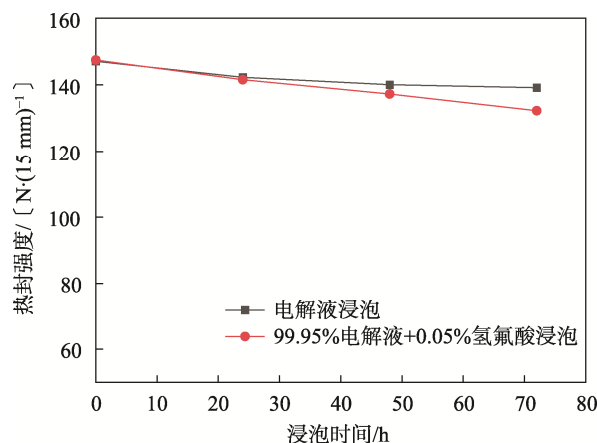


图 4 铝塑膜的热封强度与电解液浸泡时间的关系
Fig.4 Heat sealing strength of aluminum plastic composite film after electrolyte immersion

为了分析热法纯 CPP 铝塑膜良好热封性能的原因, 对一封和二封后 (浸泡电解液 72 h) 的样品进行了热封拉伸破坏实验, 见图 5。可以看出, 在一封和二封后样品的热封区域内, CPP 仍然均匀地分布在铝箔上, 并没有从铝箔剥离。这说明在拉伸破坏过程中, 2 层铝塑膜的分离是发生在 CPP 的界面, 而不是 CPP 和铝箔的界面, 进一步证明了热法纯 CPP 铝塑膜中 CPP 和铝箔良好的黏结性^[19]。图 6 展示了破坏后热封区域的 SEM 图像, 可以看出一封和二封样品的 CPP 形貌并没有差别, 证明电解液的浸泡并未对 CPP 造成破坏。

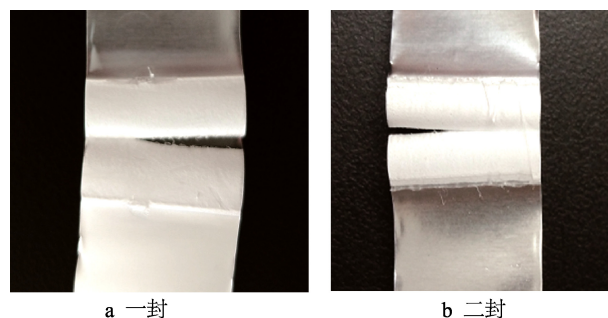


图 5 样品拉伸破坏后的光学照片
Fig.5 Optional photos of sample after tensile failure

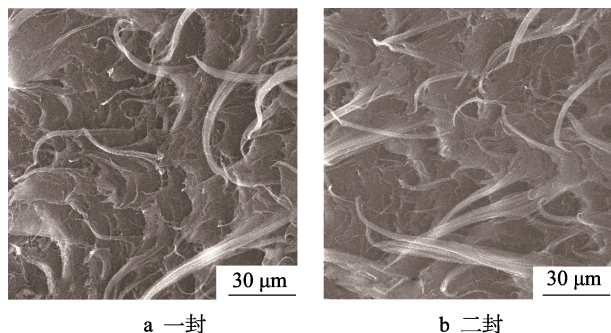


图 6 样品拉伸破坏后的 SEM 图像
Fig.6 SEM images of sample after tensile failure

3 结语

文中提出了一种新的热法纯 CPP 的铝塑膜制备方法,并研究了铝塑膜的热封性能。该方法兼具传统干法和热法铝塑膜的优点。

1) 纳米涂层提高了铝箔与 CPP 的黏结性,在不使用胶水和多层改性 CPP 的情况下实现了 CPP 与铝箔的复合。

2) 热法纯 CPP 铝塑膜展现出了良好的一封热封性能,热封温度区间较宽,一封热封强度超过了 140 N/15 mm。

3) 热法纯 CPP 铝塑膜的二封热封强度相比一封热封强度下降不明显,耐电解液和氢氟酸腐蚀性性能好。

文中提出的铝塑膜制备的技术路线提高了铝塑膜热封性能和耐腐蚀性能,对提高软包锂电池的稳定性和寿命具有重要意义,为软包锂离子在动力电池领域的应用奠定了坚实的基础。

参考文献:

- [1] 安平, 其鲁. 锂离子二次电池的应用和发展[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2006, 42(S1): 1-7.
AN Ping, QI LU. Applications and Development of Li-Ion Secondary Batteries[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2006, 42(S1): 1-7.
- [2] 邱鑫豪, 陈世杰. 全球锂电池市场状况和应用发展综述[J]. 工业设计, 2016(6): 178.
QIU Xin-hao, CHEN Shi-jie. Overview of Global Lithium Battery Market Situation and Application Development[J]. Industrial Design, 2016(6): 178.
- [3] RITCHIE A, HOWARD W. Recent Developments and Likely Advances in Lithium-Ion Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(2): 809-812.
- [4] 孟冬. 锂离子蓄电池铝塑复合膜包装材料设计与应用[J]. 电源技术, 2001, 25(4): 260-261.
MENG Dong. Design and Application of Al Compound Packing Film for Li-Ion Battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2001, 25(4): 260-261.
- [5] 郝德利, 其鲁, 王印萍, 等. 电动自行车用铝塑膜锂离子电池二次电池的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2006, 42(S1): 62-66.
HAO De-li, QI LU, WANG Yin-ping, et al. Investigation of Al-Plastic Film Lithium-Ion Secondary Battery for E-Bike[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2006, 42(S1): 62-66.
- [6] 曾勇. 新能源汽车动力电池应用现状及发展趋势[J]. 时代汽车, 2021(17): 139-140.
ZENG Yong. New Energy Vehicle Power Battery Application Status and Development Trend[J]. Auto Time, 2021(17): 139-140.
- [7] 冯慧杰, 张学建, 马亚男. 锂离子电池铝塑复合膜发展趋势综述[J]. 信息记录材料, 2019, 20(8): 9-13.
FENG Hui-jie, ZHANG Xue-jian, MA Ya-nan. Review of the Development of Aluminum-Plastic Composite Film for Lithium Ion Battery[J]. Information Recording Materials, 2019, 20(8): 9-13.
- [8] 章结兵, 石亚丽, 韩梓涛. 软包锂离子电池封装铝塑膜材料保护机理分析及其测试方法[J]. 塑料工业, 2018, 46(11): 5-8.
ZHANG Jie-bing, SHI Ya-li, HAN Zi-tao. Protection Mechanism and Test Methods of Aluminum-Plastic Film on Encapsulating Soft Package Lithium-Ion Battery[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(11): 5-8.
- [9] 徐冰, 谭志清, 吴慧斌. 锂离子电池铝塑复合膜软包装材料综述[J]. 广州化工, 2019, 47(19): 22-25.
XU Bing, TAN Zhi-qing, WU Hui-bin. Soft-Package Material of Aluminum-Plastic Compound for Lithium Ion Battery[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(19): 22-25.
- [10] 崔海星. 软包锂电池铝塑膜专利技术分析[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(1): 209-214.
CUI Hai-xing. A Patent Review of Aluminum Plastic Film for Lithium-Ion Battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2019, 8(1): 209-214.
- [11] 陈伟, 雷中伟, 冯绍辉, 等. 软封装锂电池铝塑膜成形性能研究进展[J]. 包装工程, 2022, 43(9): 22-30.
CHEN Wei, LEI Zhong-wei, FENG Shao-hui, et al. Research Progress on Forming Performance of Aluminum-Plastic Laminated Film for Soft Encapsulated Lithium-Ion Batteries[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(9): 22-30.

- [12] 邓可. 锂离子电池软包装铝塑复合膜综述[J]. 有色金属加工, 2021, 50(5): 9-11.
DENG Ke. Overview of Flexible Packaging Aluminum-Plastic Composite Film for Lithium-Ion Battery[J]. Nonferrous Metals Processing, 2021, 50(5): 9-11.
- [13] 周亮, 徐梦漪, 叶孝兆, 等. 锂离子电池软包装铝塑复合膜的研究进展[J]. 轻工科技, 2013, 29(2): 28-29.
ZHOU Liang, XU Meng-yi, YE Xiao-zhao, et al. Research Progress of Flexible Packaging Aluminum-Plastic Composite Film for Lithium Ion Batteries[J]. Light Industry Science and Technology, 2013, 29(2): 28-29.
- [14] 张学建, 张艳, 胡亚召. 聚合物锂离子电池软包装铝塑膜的研究进展[J]. 信息记录材料, 2013, 14(6): 42-48.
ZHANG Xue-jian, ZHANG Yan, HU Ya-zhao. The Research Progress of the Aluminum Packaging Film in Polymer Lithium Ion Battery[J]. Information Recording Materials, 2013, 14(6): 42-48.
- [15] 范洋, 郭战胜, 徐艺伟, 等. 软包装锂离子电池铝塑复合膜的热封工艺[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(1): 85-90.
FAN Yang, GUO Zhan-sheng, XU Yi-wei, et al. Investigation on Heat-Sealing Process of the Aluminum Plastic Composite Foil in Pouch Li-Ion Battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(1): 85-90.
- [16] HAMDY A S. Corrosion Protection of Aluminum Composites by Silicate/Cerate Conversion Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(12/13): 3786-3792.
- [17] CECCHETTO L, AMBAT R, DAVENPORT A J, et al. Emeraldine Base as Corrosion Protective Layer on Aluminium Alloy AA5182, Effect of the Surface Microstructure[J]. Corrosion Science, 2007, 49(2): 818-829.
- [18] NIKNAHAD M, MORADIAN S, MIRABEDINI S M. The Adhesion Properties and Corrosion Performance of Differently Pretreated Epoxy Coatings on an Aluminium Alloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52(6): 1948-1957.
- [19] XIA F, XU S A. Effect of Surface Pre-Treatment on the Hydrophilicity and Adhesive Properties of Multilayered Laminate Used for Lithium Battery Packaging[J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 337-342.
- [20] XU Shi-ai, WANG Song-nan, GU Ying-ying. Microstructure and Adhesion Properties of Cerium Conversion Coating Modified with Silane Coupling Agent on the Aluminum Foil for Lithium Ion Battery[J]. Results in Physics, 2019, 13: 102262.

责任编辑: 曾钰婵