

以锂离子电池隔膜为例探讨高透过率材料透气性的测试技术

摘要: 以锂离子电池隔膜为代表的高透过率材料因较大的气体透过量、较快的气体透过速度和难以判断渗透平衡的时间等原因,使其透气性检测过程中存在诸多困难。选择传统压差法测试该类材料时,应选择适当的测试模式并辅以MASK附件,以实现高透过率材料的精确测量。借助此方法对五种不同锂离子电池隔膜的透气性进行了评估,测试结果准确并具有对比性,进一步印证了压差法测试高透过率材料透气性的可靠性。

关键词: 高透过率材料、透气性、压差法、锂离子电池隔膜

作者: 济南兰光机电技术有限公司

锂离子电池隔膜、无纺布等在现实生活中属于高气体透过率(即低阻隔)的材料,相较于中高阻隔性材料,其透气性测试通常表现出不同的特点:首先是透过气体量增大,要求设备中提供测试气体的气源部分容量必须更加充分;第二是渗透气体透过速度加快,要求探测传感器具有更高的灵敏度或者更大的量程;第三是达到一些标准要求的渗透平衡判断条件的时间不充分。当前的阻隔性设备将检测重点集中在中高阻隔性样品上,因而在检测高透过率样品时会出现一些困难。

1. 高透过率材料透气性检测难点及方法概述

透过气体量增大和渗透气体透过速度加快对阻隔性测试来讲是检测高透过率材料的难点所在。例如对于压差法气体透过率测试来讲,判断渗透平衡是要依靠检测下腔中气体压力的变化率来获得的,但当遇到高透过率的测试样品时,在向测试上腔通入测试气体的瞬间,由于样品的高透过率使得测试下腔的压力开始快速上升。压差法的测试准确性主要取决于测试下腔中的压力传感器所测数据,因此在检测高透过率样品时,由于压力变化速度过快,只有采用具有较好的灵敏度和较高的精度的压力传感器才能进行这类材料的检测。

其中第三点关于“渗透平衡时间点”的判断是透气性检测中的关键点,必须严格执行渗透平衡的判断条件,否则可能会引起判断失误,导致在渗透未达到平衡时就结束试验。对于中高阻隔性样品来讲,从渗透开始到建立平衡大概需要几小时。但是对于低阻隔样品,即高透过率样品,例如锂离子电池隔膜等材料,要达到渗透平衡所需时间非常短暂。

对于压差法测试,可以通过以下方法扩展测试量程:

首先是改变测试模式。由于高透过率样品达到渗透平衡耗时很短,因此,在检测这种样品时可直接设定试验开始压强和试验结束压强,通过测量压强变化的时间计算样品的气体透过率。实际检测表明,这样不但扩大了测试量程,同时数据重复性也得到极大的改善。不过由于压强变化速度太快,检测这类材料时只能依靠自动检测设备。兰光 V 系列压差法阻隔性设备都具有一种“模糊测试”功能,通过这个测试模式就能实现对高透过率样品的检测。

其次,使用 MASK 测试附件改变测试面积。改变测试面积之后,能有效调节单位时间内通过样品的测试气体量。目前兰光提供的 MASK,它具有几种可选择的透过面积,使用起来非常方便。

2. 锂离子电池隔膜透气性简介及测试

锂离子电池通常由正极、负极、隔膜、电解液和外壳组成,锂离子通过在正负极之间不断的嵌入与脱嵌完成了电池的充放电工作。其中电池隔膜作为电池的核心部件,发挥了隔离正负极、同时允许锂离子在两极之间的往复通过的关键作用,故一般采用微孔薄膜材料进行制备。微孔结构虽然满足了隔膜通畅性的要求,但由于具体制备工艺不同(常见工艺如干法、湿法或电纺等),微孔膜在厚度、孔径、孔隙率、孔曲折度等关键参数方面多有不同。如隔膜厚度和孔曲折度越小,意味着隔膜电阻相对较小,利于锂离子的顺利通过;合适的孔径、空隙及平均的微孔分布,可以有效防止正负极接触、锂枝晶刺穿隔膜以及电阻增大。

以上参数虽可直观体现锂离子电池隔膜的结构性能,但测试方法复杂且不准确,因此,行业逐渐采用透气性来表征隔膜的通畅性。隔膜透气性是指隔膜在一定的压力压力下透过的气体量,行业中习惯采用 Gurley 值来表示,意指在 1.22KPa 的压力下,测试 100ml 的氧气透过 1

in.² (平方英寸) 的隔膜所用的时间。公式如下:

$$t_{\text{Gur}} = 5.18 \times 10^{-3} \frac{T^2 L}{\varepsilon d}$$

注: t_{Gur} 为 Gurley 值, T 为孔曲折度, L 为隔膜厚度, ε 为孔隙率, d 为孔径。

从公式中可以发现, 电池隔膜透气性是厚度、孔曲折度、孔径、孔隙率等结构因素共同影响的结果, 在评定电池隔膜通畅性方面具有可参照性。同时, 隔膜透气性的测试也相对简单, 可借助透气性测试仪完成。

试验项目: 锂离子电池隔膜透气性 试验设备: 济南兰光 BTY-B2P 透气性测试仪

试验方法: 抽选国内六款锂离子电池隔膜命名为 1#、2#、……, 6#, 选取隔膜平整部分, 用专用取样器裁取直径为 13mm 的圆形试样, 加紧于仪器的测试上下腔之间。在 23℃ 的环境温度中, 对上下腔抽真空处理, 待达到规定的真空度后, 关闭下腔, 向上腔充入 99.9% 的干燥 N₂, 使得试样两侧 (即上下腔) 保持一定的气体压差, N₂ 会在浓度梯度的作用下自高压侧透过试样渗透到低压侧, 通过测量低压侧气体压力的变化, 从而计算出 Gurley 值。

结果与分析:

编号	材质	制备工艺	厚度 (μm)	透气性 ($\text{s}/\text{in.}^2 \cdot 100\text{ml} \cdot 1.22\text{kpa}$)
1	PP	单向拉伸	20	319.86
2	PP	单向拉伸	23	334.38
3	PP	单向拉伸	40	780
4	PP	双向拉伸	20	296.87
5	PP/PE/PP	单向拉伸	20	308.64

表1. 隔膜透气性测试结果

从透气性测试结果来看, 所测隔膜的透气性均良好。1#至3#为同一家企业生产, 随着厚度的递增, 锂离子透过的路径延长, Gurley 值也逐渐变大, 这意味着隔膜的透气性降低。4#样品虽然也为 PP 材质, 但其采用的是双向拉伸工艺, 拉伸后隔膜的孔径及分布均匀性较好,

济南兰光机电技术有限公司

中国济南无影山路 144 号 (250031)

总机: (86) 0531 85068566

传真: (86) 0531 85062108

E-mail: marketing@labthink.cn

网址: <http://www.labthink.cn>

这在一定程度上会提升隔膜的透气性能。5#为多层复合隔膜,跟其他相比,透气性方面没有体现明显的优势。

3. 总结

以锂离子电池隔膜为代表的高透过率材料因较大的气体透过量、较快的气体透过速度和难以判断渗透平衡的时间等原因,使其透气性检测过程中存在诸多困难。选择传统压差法测试该类材料时,应选择适当的测试模式并辅以MASK附件,以实现高透过率材料的精确测量。借助此方法对五种不同锂离子电池隔膜的透气性进行了评估,测试结果准确并具有对比性,进一步印证了压差法测试高透过率材料透气性的可靠性。