

锂电池外壳专用料的改性及其应用

赵治国 郭熙桃 杨霄云 陶四平

(金发科技股份有限公司, 广州 510520)

摘要 研制了一种聚丙烯/玻璃纤维(PP/GF)锂电池外壳专用料。通过向该专用料中添加马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)、并使之与尼龙6(PA6)共混解决了将其用作锂电池外壳时存在的电池电解液泄漏这一问题。按照UL 2054锂电池测试标准的要求对制备的锂电池外壳进行了电解液泄漏测试,结果表明,经过改性的专用料能够满足电池的防泄漏要求,应用效果良好。

关键词 锂电池外壳专用料 马来酸酐接枝聚丙烯 电解液泄漏

塑料锂电池外壳专用料因具有强度高、耐热性好、质量轻、容易成型且价格相对传统金属外壳低等诸多优点而越来越受到人们的重视,国外已经研究开发了聚丙烯(PP)/玻璃纤维(GF)锂电池外壳专用料,国内很多科研机构和企业基于该专用料广阔的应用前景和良好的经济效益,也致力于此类电池专用料的研究开发。但目前国内关于此种专用料的研究开发还处在实验阶段,市场上没有满足要求的产品,其主要原因是塑料用作锂电池外壳时存在电池电解液易泄漏的技术难题。

塑料外壳电池必须满足UL 1642和UL 2054锂电池标准规定的多项要求,采用专用料制备的塑料锂电池外壳必须进行温度循环测试,被测试的电池样品不得产生明显电解液泄漏现象,锂电池的质量损失应满足表1所规定的指标。

表1 锂电池的质量损失指标

电芯或电池质量/g	最大质量损失/%
<1	0.5
1~5	0.2
>5	0.1

为此,笔者以PP和GF为主要原料,制备了PP/GF锂电池外壳专用料,并从两个方面解决了将其用于锂电池外壳时存在的电池电解液泄漏这一技术难题,应用效果良好。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: T30S, 茂名石化公司;

尼龙6(PA6): 新会 DSM 公司;

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH): CA-100, 法国 Arkema 公司;

GF: ECS301CL, 重庆绩能复合材料公司;

抗氧剂: 北京海中宝公司;

ZnSt: 深圳百利和公司。

1.2 主要设备、仪器

恒温干燥箱: HS150 型, 南京泰斯特有限公司;

同向双螺杆挤出机: 螺杆直径 52 mm, 长径比 32:1, 南京瑞亚弗斯特有限公司;

注塑机: CJ90M5 型, 震德塑料机械有限公司。

1.3 试样制备

将PP、PA6、PP-g-MAH、GF及其它助剂按照一定配比称量,然后在同向双螺杆挤出机中挤出造粒,GF由挤出机侧喂料口加入,在挤出温度220~250℃、转速300 r/min下制得锂电池塑料外壳改性专用料。用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试

失重率计算: 将纯PP及锂电池外壳改性专用料制成锂电池外壳样品,其结构是壳体加下盖,下盖上镶有电极,壳体和下盖热焊接。将半成品分别称重,在60℃下存放48 h后称重,分别计算其失重率。

密度按 ASTM D792-91 测试;

熔体流动速率(MFR)按 ASTM D1238-91 测试;

拉伸性能按 ASTM D638-92 测试;

弯曲性能按 ASTM D790-92 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 ASTM D256-92 测试。

2 结果与讨论

2.1 纯PP用于锂电池外壳时的电池失重测试

为了研究塑料用于锂电池外壳时电池电解液泄漏的原因,首先进行了纯PP用于锂电池外壳时的电池失重对比实验。实验分两阶段进行:(1)将内部无电解液的纯PP锂电池外壳样品焊接封口后在60℃下存放48 h,然后测试其失重情况;(2)向纯PP锂电池

外壳样品内超压加注电解液, 焊接封口后在 60℃ 下存放 48 h, 然后测试其失重情况, 结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 不加电解液的纯 PP 电池外壳样品几乎没有什么失重, 而加入电解液的纯 PP 电池外壳样品的平均失重率为 0.972%, 接近 1%, 电解液泄漏严重。

对此, 可以认为电池电解液泄漏的原因主要有两个方面: 一方面是因为电池外壳壳体的焊接密封性不是很优良, 从而导致部分电解液流失; 另一方面是纯 PP 本身的阻隔性不够好, 致使电解液从壳体中渗漏。故针对以上两个方面, 采取了两种办法来提高锂电池塑料外壳的防泄漏性能。

未加电解液			加入电解液			失重率 / %
初始质量 / g	60℃、48 h 后的质量 / g	差值 / g	初始质量 / g	60℃、48 h 后的质量 / g	差值 / g	
10.2252	10.2246	0.0006	17.4007	17.2179	0.1828	1.051
10.4639	10.4626	0.0013	17.5853	17.4075	0.1778	1.011
10.5149	10.514	0.0009	17.5154	17.3395	0.1759	1.004
10.6922	10.6913	0.0009	17.5514	17.3816	0.1698	0.967
10.4886	10.4877	0.0009	17.5306	17.3574	0.1732	0.988
10.4139	10.4146	-0.0007	17.6459	17.4743	0.1716	0.972

2.2 通过提高 PP 电池外壳的焊接密封性来减少电池电解液的泄漏

由于对 PP 锂电池外壳专用料有高模量和高热变形温度的要求, 故必须加入 GF 制成复合材料。在纯 PP 电池外壳样品的电解液泄漏测试中发现, 电池外壳样品的下盖注液孔和焊缝处都有极微弱的电解液泄漏现象, 显然纯 PP 的热焊接性不能满足电池焊接的密封要求。

参照国外有关接枝改性聚烯烃用作电池外壳专用料的报道^[1]。笔者在固定 GF 质量分数为 10% 的情况下, 分别向 PP/GF 体系中加入质量分数为 5%、10% 和 20% 的 PP-g-MAH 来提高电池外壳壳体与下盖焊接处的密封性能, 结果如表 3、表 4 和表 5 所示。

从表 3、表 4 和表 5 可以看出, PP-g-MAH 明显地改善了 PP/GF 复合材料用作电池外壳时的电解液泄漏现象, 仅添加质量分数为 5% 的 PP-g-MAH 就有明显的效果, 电池外壳样品的平均失重率降到 0.3044%。继续加大 PP-g-MAH 用量, 平均失重率也随之下降 (10% 时为 0.2861%, 20% 时为 0.2675%), 但是下降程度已趋于平缓, 而当 PP-g-MAH 质量分数超过 20% 后, PP/GF 复合材料严重发黄。综合考虑, PP-g-MAH 的质量分数以 20% 为

宜。

表 3 PP-g-MAH 质量分数为 5% 时, 电池外壳样品的失重情况

初始质量 / g	60℃、48 h 后的质量 / g	差值 / g	失重率 / %
31.8780	31.7881	0.0899	0.2820
31.6815	31.5879	0.0936	0.2954
31.5219	31.4293	0.0926	0.2938
31.3371	31.2390	0.0981	0.3130
31.5188	31.4124	0.1064	0.3376

注: 样品不变色, 但存在微量电解液泄漏现象。

表 4 PP-g-MAH 质量分数为 10% 时, 电池外壳样品的失重情况

初始质量 / g	60℃、48 h 后的质量 / g	差值 / g	失重率 / %
31.6178	31.5288	0.0890	0.2815
31.6309	31.5451	0.0858	0.2713
31.8044	31.7317	0.0727	0.2286
31.7170	31.6219	0.0951	0.2998
31.9560	31.8444	0.1116	0.3492

注: 样品不变色。

表 5 PP-g-MAH 质量分数为 20% 时, 电池外壳样品的失重情况

初始质量 / g	60℃、48 h 后的质量 / g	差值 / g	失重率 / %
31.5784	31.4602	0.1182	0.3743
31.5289	31.4527	0.0762	0.2417
31.7768	31.6872	0.0896	0.2820
31.6580	31.5745	0.0835	0.2638
31.7200	31.6303	0.0897	0.2828

注: 样品不变色。

2.3 通过提高电池外壳专用料的阻隔性来减少电池电解液的泄漏

由于 PA6 的阻隔性、耐溶剂渗透性和耐化学药品性远较 PP 优良^[2], 并且电池外壳对耐热性的要求也较高, 所以在加入质量分数 20% 的 PP-g-MAH 的基础上, 再加入质量分数 20% 的 PA6 来提高电池的防泄漏性能, 结果如表 6 所示。

表 6 PA6 质量分数为 20% 时, 电池外壳样品的失重情况

初始质量 / g	60℃、48 h 后的质量 / g	差值 / g	失重率 / %
31.8485	31.8045	0.044	0.1382
31.7845	31.7237	0.0608	0.1913
31.8949	31.8374	0.0575	0.1803
31.8068	31.7416	0.0652	0.2050
31.917	31.8393	0.0777	0.2434

注: 样品不变色。

表 6 表明, PA6 的加入可进一步改善 PP/GF 复合材料用作电池外壳时的电解液泄漏现象, 其平均失重率为 0.1916%。

2.4 电池外壳改性专用料的力学性能

表 7 所示为 PP-g-MAH 用量及 PA6 对电池外壳改性专用料力学性能的影响。从表 7 可以看出, 随着 PP-g-MAH 用量的增加, 电池外壳改性专用料的力学性能得到明显的提高, 这是因为 PP-g-MAH 能增强 PP 基体与 GF 的界面结合, 起到了增容剂的作

用。但是, 当 PP-g-MAH 的用量达到一定值后, 其增容作用变得不明显, 反而因为其在专用料中的含量过大, 致使改性专用料的力学性能有所降低。由表 7 还可看出, PP-g-MAH 质量分数为 10% 时, 改性专用料的综合力学性能较好, 但是以此配方来制备锂电池外壳改性专用料时, 相应电池的防泄漏性能还不能满足要求, 而这项指标对锂电池外壳专用料非常重要, 所以笔者在此配方基础上又加入了质量分数为 20% 的 PA6。由表 7 的结果显示改性专用料的力学性能得到了很大提高。

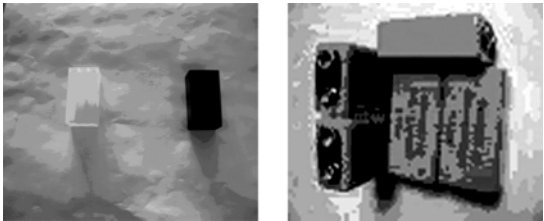
表 7 PP-g-MAH 用量及 PA6 对锂电池外壳专用料力学性能的影响

项 目	PP-g-MAH 质量分数 / %			10% PP-g-MAH + 20% PA6
	5	10	20	
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.00	1.03	1.10	1.12
MFR / $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	8.0	6.0	5.4	10.0
拉伸强度 / MPa	50	70	65	90
弯曲强度 / MPa	90	100	110	130
弯曲弹性模量 / MPa	4000	4800	5000	5600
缺口冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	15	12	10	18

3 PP/GF 锂电池外壳改性专用料的应用

按表 7 加 PA6 的配方制备的改性专用料制成的锂电池外壳具有非常多的优点, 如: 厚度薄、质量轻、体积小、容易成型、比能大、大电流放电性能好、安全无污染、外观光亮整洁, 并且可以完全回收等, 这对于解决电池污染有积极的作用。该改性专用料

的研制解决了电池电解液泄露的技术难题, 弥补了锂电池外壳专用料应用的不足, 在客户增加锂电池外壳厚度后, 已能满足使用要求。图 1 是该改性专用料制成的锂电池柱状外壳和组装后的锂电池实图。



(a) (b)
a—本改性专用料制锂电池柱状外壳; b—组装后的锂电池
图 1 锂电池柱状外壳和锂电池实图

4 结论

通过向专用料中添加 PP-g-MAH 及与 PA6 共混, 提高了 PP/GF 锂电池外壳专用料的密封性能、阻隔性及力学性能, 由此制备的锂电池外壳改性专用料具有易成型、耐热性好、质量轻等诸多优点, 并且解决了塑料用作锂电池外壳时电解液易泄漏的技术难题, 应用效果良好。

参考文献

[1] Clark P S, Cataldi R T. Sealed lithium battery: US, 4719159[P]. 1988 - 01 - 12.
[2] 杨中文, 刘西文. 高阻隔性容器吹塑专用料的研制[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(8) : 9 - 12.

MODIFICATION AND APPLICATION OF THE LITHIUM-ION BATTERIES CONTAINER SPECIAL MATERIAL

Zhao Zhiguo, Guo Xitao, Yang Xiaoyun, Tao Siping
(Kingfa Sci&Tech Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT PP/GF composite used as battery container special material was successfully developed. The problem of electrolyte leak was overcome by using PP-g-MAH as modifier and blending PA6 with PP/GF composite when the composite was used as battery container special material. The electrolyte leak of lithium-ion batteries was tested according to UL 2054 standard. The result showed that the modified special material could meet the need of the electrolyte leak proof of battery, and it had good application result.

KEYWORDS battery container special material, PP-g-MAH, electrolyte leak

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务, 《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com) 网站已开设“技术转让与合作”栏目, 以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让, 公司新产品、新技术简介等方面。另外, 为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象, 《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍, 人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内, 可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 国内外公开发行, 屡获国家期刊奖, 是中国塑料行业的权威媒体, 知名度高, 发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市 108 信箱杂志社(250031) 电话: 0531 - 85878057 传真: 0531 - 85878057 E-mail: epa@epa1973.com