

# 亚微米级 $\alpha$ 相氧化铝粉体在锂离子电池 PE 隔膜涂层中的应用

罗金华, 赵 能

(攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

**摘 要:** 对  $D_{50}=1.08\ \mu\text{m}$  的  $\alpha$ -氧化铝粉体原料, 通过物理法机械球磨制备亚微米级  $\alpha$ -氧化铝粉体, 然后将其应用在锂离子电池隔膜涂覆改性方面。将亚微米级  $\alpha$ -氧化铝粉体应用于锂离子电池 PE 隔膜涂层, 对比了涂覆前后 PE 隔膜性能的改变。结果表明: 涂层致密平整, 氧化铝颗粒均匀分布在 PE 隔膜表面, 膜厚  $2.5\ \mu\text{m}$ , 涂覆后面密度增加了  $4.0\ \text{g/m}^2$ , 透气度增加  $0.482\ \text{s/mL}$ , 纵向和横向的热收缩率分别降低了  $1.3\%$  和  $0.3\%$ , 拉伸强度分别提升了  $26.4\ \text{MPa}$  和  $3\ \text{MPa}$ 。

**关键词:**  $\alpha$ -相氧化铝粉; 锂离子电池; PE 隔膜涂层; 透气性; 强度

中图分类号: TF124, TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)05-0074-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.05.012

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音  
与作者  
聊科研

## Application of sub-micron $\alpha$ phase alumina powder in PE membrane coating of lithium ion battery

Luo Jinhua, Zhao Neng

(College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

**Abstract:** In this paper, sub-micron  $\alpha$ -alumina powders were prepared by physical mechanical milling of  $\alpha$ -alumina powder with  $D_{50} = 1.08\ \mu\text{m}$ , and then applied to lithium-ion battery separator coating modification. The sub-micron  $\alpha$ -alumina powder was applied to the PE membrane coating of lithium-ion battery. The results show that the coating is compact and flat, and the alumina particles are evenly distributed on the surface of PE film. The thickness of the film is  $2.5\ \mu\text{m}$ . After the coating, the density increases by  $4.0\ \text{g/m}^2$ , the air permeability increases by  $48.2\ \text{s}$ , the thermal shrinkage decreases by  $1.3\%$  and  $0.3\%$ , and the tensile strength increases by  $26.4\ \text{MPa}$  and  $3\ \text{MPa}$ , respectively.

**Key words:**  $\alpha$ -alumina powder, lithium-ion battery, PE film coating, air permeability, tensile strength

## 0 引言

目前, 商业化的锂离子电池隔膜主要是由聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)或两者或三者复合结构的微孔膜。然而, PE 或 PP 隔膜都存在亲和性低、热稳定

性低等问题, 它们的应用受到了很大的限制<sup>[1-3]</sup>。研究发现, 对隔膜采用无机陶瓷改性后, 可以提升锂离子电池的安全性能, 降低危险事故的发生率。在所使用的无机陶瓷中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的改善效果最好, 因  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有耐高温特性和优良的化学稳定性, 可以提

收稿日期: 2021-08-13

基金项目: 四川省科技厅重点研发项目(2020YFG0216)。

作者简介: 罗金华(1981—), 男, 湖南郴州人, 博士, 讲师, 长期从事纳米新材料方面的研究工作, E-mail: ljhazq020312@163.com。

高隔膜的性能<sup>[4-6]</sup>。

亚微米级氧化铝是近年来发展起来的新材料,虽然尚处于研究、开发阶段,但是已显示出广泛的用途和特优的效果<sup>[7]</sup>。研究一种工艺简单、成本低廉、环境友好的亚微米级氧化铝粉体制备方法很有必要。随着高新陶瓷、高新材料等产业进入高速发展期以来,亚微米级氧化铝的应用领域和市场需求不断扩大<sup>[8-9]</sup>。徐健等<sup>[9]</sup>在PE隔膜表面涂覆氧化铝颗粒,所制备改性电解液的接触角由 $62.56^\circ$ 减小至 $9.73^\circ$ , $150^\circ\text{C}$ 条件下改性隔膜的热收缩率小于3%,提升了锂离子电池的循环放电性能。Ibrahim A等<sup>[10]</sup>通过高温固相法制备了Al掺杂的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 材料,并在锂离子电池中使用,研究发现,该法不仅提高了锂离子电池的容量保持率、循环稳定性以及结构稳定性,还提高了使用寿命和循环性能。因此将亚微米级氧化铝粉体应用到锂离子电池隔膜涂覆具有十分广阔的应用前景和极高的经济效益。在手机、电脑、纯电动与混合动力汽车不断发展的时代,研究锂离子电池隔膜的改性,提高其热收缩性、浸润性、电化学稳定性等十分重要<sup>[11-13]</sup>。

笔者通过机械球磨法制备亚微米级氧化铝粉体。机械球磨法是指在球磨机机械力的作用下,待处理物料会与球磨珠产生相对碰撞或其颗粒结构的化学键折断,解除键合,从而实现制备不同尺寸与形貌的纳米材料。机械球磨法操作简单,能耗低、效率高、成本低廉,便于工业化。球磨的成功与否主要受到球磨介质、助磨剂、球磨转速的影响。进而笔者将亚微米级 $\alpha$ -氧化铝粉体应用于锂离子电池PE隔膜涂层,对比了涂覆前后PE隔膜性能的改变,探索了其应用可行性。

## 1 试验部分

### 1.1 试验试剂及设备

试验中使用的 $\alpha$ -氧化铝粉体原料源于济源市中特陶瓷材料有限公司,纯度为99.70%。粉体原料研磨时间为6 h,研磨介质为0.3 mm氧化铝磨珠,转速为900 r/min,在上述工艺条件下湿磨,浆料干燥后,得到四种不同粒径的亚微米级氧化铝粉体。

试验用PE隔膜购自赛博电化学材料网,性能参数及测定方法如下:厚度 $6.2\ \mu\text{m}$ ;面密度 $5.2\ \text{g}/\text{m}^2$ ;透气性(以100 mL计)175 s;孔隙率40%;拉伸强度纵向157 MPa,横向106 MPa;热收缩性纵向3.2%,

横向0.6%。

药品有聚乙烯醇、丙烯酸丁酯、马来酸、硅酸四丁酯、乙烯基三乙氧基硅烷,均为分析纯。

主要仪器有薄膜测厚仪,型号SYNTSK,德清盛泰芯电子科技有限公司生产;透气度测试仪,型号YN-TQDY,东莞一诺精密仪器有限公司生产;万能材料试验机,型号ST-X5000,济南恒思盛大仪器有限公司生产;扫描电子显微镜,型号JSM-7500F,捷克TESCAN有限公司。

### 1.2 制备氧化铝陶瓷浆料及涂覆锂电隔膜

称10 g聚乙烯醇(PVA)固体,1 g丙烯酸丁酯,0.5 g马来酸,5 g硅酸四丁酯,1 g乙烯基硅烷,15 g氧化铝粉体。在搅拌过程中,将PVA固体缓慢地添加到含有去离子水的烧杯中,温度约为 $20^\circ\text{C}$ ,充分膨胀、分散和逸出挥发性物质。油浴加热到 $95^\circ\text{C}$ 左右加速溶解,以90~100 r/min的搅拌速度搅拌溶液,并保温1 h,取样检验,制备10%浓度的PVA溶液。常温搅拌,同时依次加入1 g丙烯酸丁酯后搅拌30 min、加入0.5 g马来酸后搅拌30 min、加入5 g硅酸四丁酯后搅拌30 min,加入1 g乙烯基三乙氧基硅烷后搅拌90 min,最后加入15 g氧化铝粉体,经球磨吸附12 h。采用自动薄膜涂布机将配制好的氧化铝陶瓷浆料均匀地涂抹在 $6\ \mu\text{m}$ 的PE隔膜上,涂覆厚度为 $3\ \mu\text{m}$ ,经自然晾干,获得改性锂离子电池隔膜。

### 1.3 PE隔膜涂覆前后的测试与表征

#### 1) 厚度

根据国标GB/T 6672—2001方法测试厚度。将PE隔膜裁剪成长宽各为100 mm的试样,在温度为 $23^\circ\text{C}\pm 20^\circ\text{C}$ 的环境中处理后,用德清盛泰芯电子科技有限公司的薄膜测厚仪测试厚度。每组试样测量后都要进行清零,同时确保隔膜测量面无油污灰尘等,每组测量三次,取平均值。

#### 2) 透气度

根据国标GB/T 458—2008方法测试透气度。将PE隔膜裁剪成长宽各为50 mm的试样,用东莞一诺精密仪器有限公司生产的透气度测定仪测试其透气度。

#### 3) 孔隙率

孔隙率是衡量隔膜性能的一个重要指标,本试验采用阿基米德排水法进行测量,将隔膜置于 $80^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥2 h,冷却后称重,记为 $m_0$ ,然后将隔膜

试样浸没于水中,充分浸泡后取出,由于表面张力,隔膜表面会附着部分水,用滤纸吸干后称重,记为 $m_1$ ,孔隙率 $p$ 计算公式:

$$P = \frac{m_1/p_1}{m_1/p_1 + m_0/p_0} \quad (1)$$

#### 4) 热收缩性能

根据国标 GB/T 12027—2004 方法测试热收缩率。将 PE 隔膜裁剪成长宽各为 120 mm 的正方形试样,测量横向(TD)与纵向(MD)长度 $L_1$ ,精确到 0.5 mm;然后将隔膜样品置于真空干燥箱 2 h,取出后在空气中自然冷却,再次测量其尺寸 $L_2$ ,测试三次,取平均值。计算隔膜在横向与纵向上的收缩率 $\Delta$ :

$$\Delta = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100\% \quad (2)$$

#### 5) 拉伸强度

根据国标 GB/T 10401.3—2006 方法测试拉伸强度。将 PE 隔膜裁剪成长宽为 120 mm×30 mm 的长条,将隔膜固定在万能拉力试验机上开始检测,每种 PE 隔膜测 3 组数据,取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 亚微米级 $\alpha$ -氧化铝粉体的表征

浆料经不同工艺研磨干燥后,得到不同粒径的 $\alpha$ -氧化铝粉体,取四个代表性粒径粉样(样品 1 至 4 的 $D_{50}$ 粒径分别为 0.42、0.58、0.68、0.77  $\mu\text{m}$ ),XRD 谱见图 1, SEM 形貌见图 2, DSC-TG 曲线见图 3。

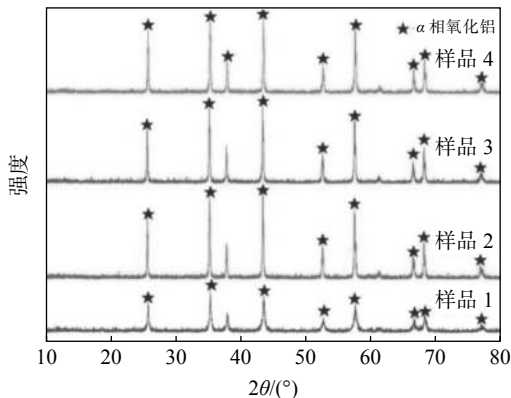


图 1 不同粒径 $\alpha$ -氧化铝粉体的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\alpha$ -alumina powders with different particle sizes

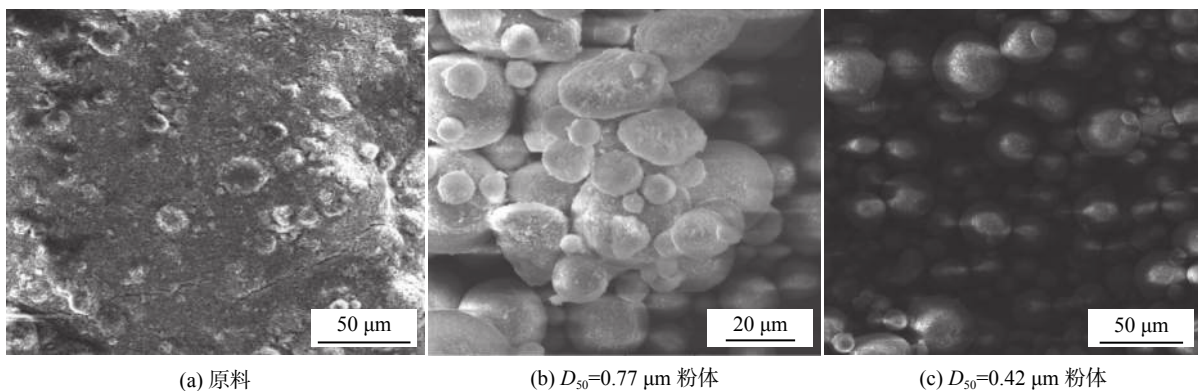


图 2 不同粒径 $\alpha$ -氧化铝粉体的 SEM 形貌  
Fig. 2 SEM images of  $\alpha$ -alumina powders with different particle sizes

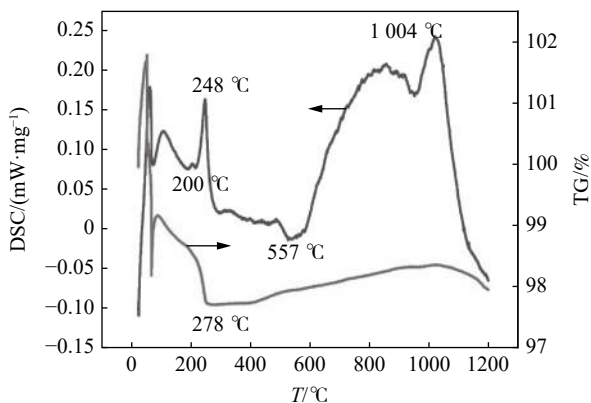


图 3  $D_{50}=0.42 \mu\text{m}$  氧化铝粉体的 DSC-TG 曲线  
Fig. 3 DSC-TG curve of alumina powder  $D_{50}=0.42 \mu\text{m}$

由图 1 可知,不同粒径氧化铝粉体均呈纯度高的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,未见其他杂质的衍射峰。其中粒径最细的样品 1 中,存在特征峰峰强降低及衍射峰宽化现象。由图 2 可知,氧化铝原料团聚成块现象严重,浆料研磨分散后,得到了类球型的 $D_{50}=0.42 \mu\text{m}$ 粉体和 $D_{50}=0.77 \mu\text{m}$ 的粉体。由图 3 可知, $D_{50}=0.42 \mu\text{m}$ 氧化铝粉体的热重损失主要发生在 0 ~ 278  $^{\circ}\text{C}$  的温度区间内,在温度到 278  $^{\circ}\text{C}$  时样品损失质量达到峰值,为 2.29%,样品中不存在结晶水等。在 248  $^{\circ}\text{C}$  和 1004  $^{\circ}\text{C}$  各有一个吸热峰,在 557  $^{\circ}\text{C}$  有一个很强的放热峰。鉴于 $D_{50}=0.42 \mu\text{m}$ 粉体的球形度整体更

高及综合性能更好, 优选其做后续涂覆试验的氧化铝粉体。

## 2.2 涂覆亚微米级 $\alpha$ -氧化铝后 PE 隔膜的基本性状

涂覆亚微米级  $\alpha$ -氧化铝前后 PE 隔膜的基本性状见表 1, SEM 形貌见图 4。

由表 1 可知, 涂覆亚微米级  $\alpha$ -氧化铝前后 PE 隔膜的厚度提高了  $2.5\ \mu\text{m}$ , 面密度提高了  $4\ \text{g/m}^2$ , 透

气度由  $1.75\ \text{s/mL}$  增至  $2.232\ \text{s/mL}$ , 孔隙率由 40% 降至 38.1%。由图 4 可知, 原 PE 隔膜表面有较多微裂隙(长端达  $10\ \mu\text{m}$ )及微孔, 涂覆后, 不规则粒状氧化铝颗粒均匀分布在 PE 隔膜表面, 涂层致密平整, 孔隙率测试值为 38.1%, 该空隙与 PE 隔膜上的微孔相连, 为锂离子的传输提供通道。

表 1 涂覆亚微米级  $\alpha$ -氧化铝前后 PE 隔膜的基本性状  
Table 1 Basic properties of PE membrane coated with sub-micron  $\alpha$ -alumina

| 状态  | 厚度/ $\mu\text{m}$ | 面密度/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$ | 透气度/ $(\text{s}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 孔隙率/% |
|-----|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| 涂覆前 | 6.2               | 5.2                                 | 1.75                                 | 40    |
| 涂覆后 | 8.7               | 9.2                                 | 2.232                                | 38.1  |

注: 厚度检测方法按照 GB/T 6672—2001 进行; 透气度检测方法按照 GB/T 458—2008 进行; 面密度和孔隙率采用重量法检测。

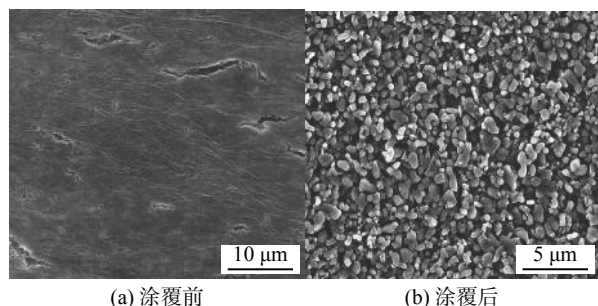


图 4 涂覆亚微米级  $\alpha$ -氧化铝前后 PE 隔膜的 SEM 形貌  
Fig. 4 SEM image of PE membrane coated with sub-micron  $\alpha$ -alumina

## 2.3 涂覆亚微米级 $\alpha$ -氧化铝对 PE 隔膜热收缩率的影响

锂电池的安全性一直是行业内关注的热点问题, 它受制于 PE 隔膜热收缩性能。锂离子电池工作温度跨度大, 为  $20\sim 60\ ^\circ\text{C}$ , 隔膜在各种环境下要求具备良好的尺寸稳定性。根据国标 GB/T 12027—2004, 经涂覆亚微米级  $\alpha$ -氧化铝浆料前后的 PE 隔膜, 在  $105\ ^\circ\text{C}$  烘烤 2 h 后, 横向(TD)和纵向(MD)的热收缩率测试结果见表 2。

表 2 涂覆亚微米级  $\alpha$ -氧化铝前后 PE 隔膜的热收缩率对比  
Table 2 Comparison of the thermal shrinkage of PE membrane before and after submicron  $\alpha$ -alumina coating

| 状态  | 热收缩率/% |      |
|-----|--------|------|
|     | 纵向MD   | 横向TD |
| 涂覆前 | 3.2    | 0.6  |
| 涂覆后 | 1.9    | 0.3  |

由表 2 可知, 经  $105\ ^\circ\text{C}$  烘烤 2 h 后, 未涂覆亚微米级  $\alpha$ -氧化铝的 PE 隔膜收缩严重, MD 和 TD 收

缩率分别为 3.2% 和 0.6%。涂覆改性后的隔膜的热收缩率明显降低, MD 和 TD 收缩率降低到 1.9% 和 0.3%, 且氧化铝涂层牢固地粘结在 PE 隔膜上。隔膜纵向、横向收缩率的差异性应该与隔膜的制备工艺有关。

## 2.4 涂覆亚微米级 $\alpha$ -氧化铝对 PE 隔膜拉伸强度的影响

锂离子电池隔膜还要求具有良好的机械性能, 其中最重要的指标是拉伸强度。根据国标 GB/T 10401.3—2006, 经涂覆亚微米级  $\alpha$ -氧化铝浆料前后的 PE 隔膜, 横向 TD 和纵向 MD 的拉伸强度测试结果见表 3。

表 3 涂覆亚微米级  $\alpha$ -氧化铝前后 PE 隔膜的拉伸强度对比  
Table 3 Comparison of the tensile strength of PE membrane before and after submicron  $\alpha$ -alumina coating

| 状态  | 拉伸强度/MPa |      |
|-----|----------|------|
|     | 纵向MD     | 横向TD |
| 涂覆前 | 157      | 106  |
| 涂覆后 | 183.4    | 109  |

由表 3 可知, 涂覆后纵向(MD)的拉伸强度由 157 MPa 升高到 183.4 MPa, 提高了 26.4 MPa; 横向(TD)的拉伸强度由 106 MPa 升高到 109 MPa, 提高了 3 MPa, 表明亚微米级  $\alpha$ -氧化铝涂覆后对 PE 隔膜的纵向拉伸强度影响显著, 对横向拉伸强度的影响不明显。

## 3 结论

1) 在 PE 隔膜表面涂覆了亚微米级  $\alpha$ -氧化铝浆

料,结果表明:涂层致密平整,氧化铝颗粒均匀分布在PE隔膜表面,膜的厚度为2.5  $\mu\text{m}$ ,涂覆后面密度提高了4.0  $\text{g}/\text{m}^2$ ,透气度增加0.482  $\text{s}/\text{mL}$ ,但隔膜依然维持38.1%的孔隙率,为锂离子的传输提供通道。纵向拉伸强度提升了26.4 MPa,横向拉伸强度提升了3 MPa。

2)对比涂覆前后PE隔膜的热收缩性能,涂覆 $\alpha$ -

氧化铝浆料后的PE热收缩率明显降低,纵向和横向的热收缩率分别降低了1.3和0.3个百分点,且氧化铝涂层牢固的粘结在PE隔膜上。

3)PE隔膜表面涂覆亚微米级 $\alpha$ -氧化铝粉体后,膜增厚2.5  $\mu\text{m}$ ,对膜的纵向拉伸强度提升效果显著,由157 MPa升高到183.4 MPa左右,提高了26.4 MPa,横向拉伸强度提升了3 MPa。

## 参考文献

- [1] Wang Chang, Wu Dayong. Lithium ion battery separator and technical progress[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2016, 5(2): 120–128.  
(王畅, 吴大勇. 锂离子电池隔膜及技术进展[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(2): 120–128.)
- [2] Xiao Wei, Gong Yaquin, Wang Hong, *et al.* Advances in lithium-ion battery separator technology[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2016, 5(2): 188–196.  
(肖伟, 巩亚群, 王红, 等. 锂离子电池隔膜技术进展[J]. *储能科学与技术*, 2016, 5(2): 188–196.)
- [3] Zhao H L, Chen J T, Rao G Y, *et al.* Enhancing photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction by coating an ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer on oxygen deficient  $\text{TiO}_2$  nanorods through atomic layer deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 404(15): 49–56.
- [4] Shi Linpu, Zhao Yanfei, Xue Jianqiang, *et al.* Size and molding pressure on sintering behavior of  $\alpha$ -alumina powder[J]. *Material Development and Application*, 2020, 35(1): 1–4.  
(师琳璞, 赵延飞, 薛建强, 等. 粒径及成型压力对 $\alpha$ -氧化铝粉体烧结行为的影响[J]. *材料开发与应用*, 2020, 35(1): 1–4.)
- [5] Wang Shifeng, Wang Huanping, Zhou Guangmiao, *et al.* Preparation and characterization of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  submicron powders synthesized at low temperature by sol-gel method[J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(12): 3290–3295.  
(王世锋, 王焕平, 周广淼, 等. 溶胶-凝胶法低温合成亚微米 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备与表征[J]. *化工学报*, 2010, 61(12): 3290–3295.)
- [6] He Wenlong, Yu Yang, He Chen. Preparation of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  and its application in ceramic ultrafiltration membrane[J]. *Chinese Ceramics*, 2019, 55(7): 1–8.  
(何文龙, 余阳, 和丞. 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备及在陶瓷超滤膜制备上的应用研究[J]. *中国陶瓷*, 2019, 55(7): 1–8.)
- [7] Mirzaeian M, Abbas Q, Hunt M, *et al.* Pseudocapacitive effect of carbons doped with different functional groups as electrode materials for electrochemical capacitors[J]. *Energies*, 2020, 13(21): 5577–5579.
- [8] Kumar S, Asit Kumar K, Roy J. Processing and properties of sintered submicron IR transparent alumina derived through sol-gel method[J]. *Journal of Sol Gel Science and Technology*, 2018, 86(2): 374–382.
- [9] Xu Jian, He Linli, Jing Xiwei, *et al.* Preparation and properties of polyethylene separator modified by alumina / acrylate emulsion[J]. *Fine Chemical Industry*, 2019, 36(7): 1321–1325.  
(徐健, 何林莉, 景希玮, 等. 氧化铝/丙烯酸酯乳液改性聚乙烯隔膜的制备及性能[J]. *精细化工*, 2019, 36(7): 1321–1325.)
- [10] Ibrahim A, Zhao Jiaqi, Shi Meng, *et al.* Cyclic stability of Al-doped lithium manganese materials in water-based lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, (4): 1330–1337.  
(Ibrahim A, 赵佳琦, 师萌, 等. Al掺杂锰酸锂材料在水系锂离子电池中的循环稳定性[J]. *储能科学与技术*, 2021, (4): 1330–1337.)
- [11] Chinelatto A S A, Tomasi R. Influence of processing atmosphere on the microstructural evolution of submicron alumina powder during sintering[J]. *Ceramics International*, 2009, 35(7): 2915–2920.
- [12] Sun Z Q, La B Q, Peng H, *et al.* Alumina ceramics with uniform grains prepared from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanospheres[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688(3): 933–938.
- [13] Liu H M, Li M, Dao T, *et al.* Design of Pd Au alloy plasmonic nanoparticles for improved catalytic performance in  $\text{CO}_2$  reduction with visible light irradiation[J]. *Nano Energy*, 2016, 26(12): 398–404.