

文章编号: 1007-4627(2010)04-0102-05

利用重离子辐照技术制备锂离子电池隔膜*

曹殿亮^{1,2}, 刘杰¹, 曲晓华^{1,2}, 段敬来¹, 莫丹^{1,2},
姚会军¹, 陈艳峰^{1,2}, 孙友梅¹

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 用能量 11.4 MeV/u 和注量 1×10^8 ions/cm² 的 ¹⁹⁷Au 离子垂直辐照聚丙烯薄膜, 通过电导测量法监测温度、硫酸浓度和重铬酸钾浓度对径迹蚀刻速率的影响, 得到合适的蚀刻条件; 成功制备出孔径范围在 600—1000 nm 的重离子径迹聚丙烯孔膜, 并用场发射扫描电镜对孔的形状及孔径大小进行了表征, 对孔洞锥角的形成进行了分析, 为重离子辐照技术制备锂离子电池隔膜提供了实验数据。

关键词: 锂离子电池隔膜; 聚丙烯薄膜; 重离子辐照; 径迹蚀刻

中图分类号: TL99

文献标识码: A

1 引言

在锂离子电池中, 隔膜是一种多孔的薄膜, 是锂离子电池重要的组成部分, 用来阻隔正负极防止电池内部短路, 但允许离子通过, 从而完成在电化学充放电过程中锂离子在正负极之间的快速传输。隔膜的性能决定了电池的界面结构和内阻, 直接影响电池的容量、循环等特性^[1, 2]。用作锂离子电池隔膜的材料, 要具备好的机械强度、耐电解液腐蚀能力、低的电阻和合适的自闭温度等特性。性能优异的隔膜对提高电池的综合性能具有重要的作用。现有的隔膜材料通常采用聚丙烯(PP)薄膜和聚乙烯(PE)薄膜^[3, 4]。

传统的隔膜制备方法主要有湿法^[5]和干法^[6]两种。湿法即热致相分离法(TIPS), 是以烃类液体或低分子量的物质与聚烯烃树脂混合, 加热融化混合物并把熔体铺在薄片上, 再以纵向或双轴向对薄片做取向处理, 最后用易挥发的溶剂提取液体。这种方法的优点是可以较好地控制孔径及孔隙率, 缺点是需要使用溶剂, 工艺复杂、成本较高和有污染。干法即熔融拉伸法(MSCS), 是将聚烯烃树脂熔融, 挤压、吹制成结晶性高分子薄膜, 经过结晶化热处

理、退火后, 得到高度取向的多层结构, 在高温下进一步拉伸, 将结晶界面进行剥离, 形成多孔结构。这种方法的优点是工艺相对简单且生产过程中无污染, 缺点是不能很好地控制孔径及孔隙率; 目前世界上大多采用此方法生产隔膜, 例如美国的 Celgard 公司和日本的 Ube 公司等。然而受到工艺复杂和国外专利保护以及知识产权等方面的制约, 国产的锂离子电池隔膜在性价比上仍达不到市场的需求, 锂离子电池生产企业所需要的隔膜依赖进口。针对这种现象, 本研究组提出了用重离子辐照聚合物的技术来制备新型的锂离子电池隔膜, 为锂离子电池隔膜的国产化另辟蹊径。

高能重离子辐照聚合物薄膜, 在离子通过的径路上由于高密度能量沉积使其周围原子电离和激发, 导致聚合物分子的长链断裂、重排和产生自由基而形成潜径迹, 在此区域内材料有较高的化学反应能力, 可以通过化学试剂蚀刻形成孔洞, 这就是核孔膜的制备原理^[7-10]。这种方法可以通过控制辐照注量大小及蚀刻时间长短的方式很好地控制孔径和孔隙率, 而且制作工艺相对简单。然而, 由于用作隔膜材料的聚丙烯和聚乙烯具有好的耐酸和碱腐

* 收稿日期: 2009-03-13; 修改日期: 2009-04-28

* 基金项目: 中国科学院西部之光联合学者项目(O850130XL0); 国家自然科学基金资助项目(10775161, 10775162, 10805062)

作者简介: 曹殿亮(1981-), 男(汉族), 黑龙江牡丹江人, 硕士研究生, 从事离子与材料相互作用研究;

E-mail: caodianliang@impcas.ac.cn

蚀能力, 难于进行化学蚀刻, 使得目前核孔膜的制备局限在对碱溶液反应敏感的 PC 和 PET 等膜上^[7, 11-14], 有关制备聚丙烯和聚乙烯核孔膜的研究工作较少^[15, 16]。本实验选取氧化性强的硫酸与重铬酸钾的混合液作为制备聚丙烯孔膜的蚀刻液, 采用电导测量法研究不同温度和浓度蚀刻液等条件对蚀刻过程的影响, 从而得到具有规则孔洞形貌的薄膜, 满足隔膜对孔径的要求。

2 实验部分

2.1 快重离子辐照

实验用的 PP 薄膜样品, 厚度为 19 μm ; 辐照是在德国重离子研究中心的直线加速器 (UNILAC, GSI) 上进行的, 用能量为 11.4 MeV/u 的 ^{197}Au 离子在真空条件下垂直照射样品, 辐照注量为 1×10^8 ions/ cm^2 。

2.2 紫外光敏化

由于紫外光的光敏化和光降解能力可以在聚合物薄膜中产生一些不稳定的基团, 使离子径迹更容易蚀刻^[17]。实验将 ^{197}Au 离子辐照后的 PP 薄膜样品在紫外灯光下垂直照射正反面各 12 h。紫外灯是北京奥博迪光电技术有限公司的 (CHG-200)。为了避免样品上产生热效应, 在膜的上方用蒸馏水过滤以减弱光的强度。

2.3 电化学蚀刻

PP 膜具有良好的耐酸和碱腐蚀能力, 蚀刻液选取具有强氧化性的 H_2SO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的混合液。为监测薄膜的蚀刻过程, 采用国际上常用的电导测量方法。图 1 所示的为蚀刻装置放置在恒

关系。当电流急剧上升时, 表明样品已经蚀刻出通孔。为了避免电极的极化, 采用铂电极并在样品两侧加频率 1 kHz 振幅为 5 V 的正弦交流电。

2.4 形貌观测

蚀刻后的聚丙烯膜样品经清洗、风干后, 在场发射扫描电子显微镜 (JSM-6701F, 日本) 下观测孔洞的形状以及孔径的大小。观测前, 为使薄膜导电对表面进行了镀金处理。

3 结果与讨论

3.1 蚀刻条件的研究

经重离子辐照和紫外光敏化后的薄膜样品, 在沿着潜径迹的方向存在一个很大的蚀刻速率即径迹蚀刻速率 v_t 。径迹蚀刻速率 v_t 可以用膜的厚度 l 和径迹蚀刻导通的时间 t 来表示:

$$v_t = \frac{l}{2t} \quad (1)$$

(1) 温度对径迹蚀刻速率的影响

选用 7.5 mol/l H_2SO_4 和 0.27 mol/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的混合液作为蚀刻液, 设定温度为 50, 60, 70 和 80 $^\circ\text{C}$, 测得不同温度下蚀刻电流随时间的变化 (见图 2 (a))。图 2 (b) 选取电流急剧上升的时刻为蚀刻导

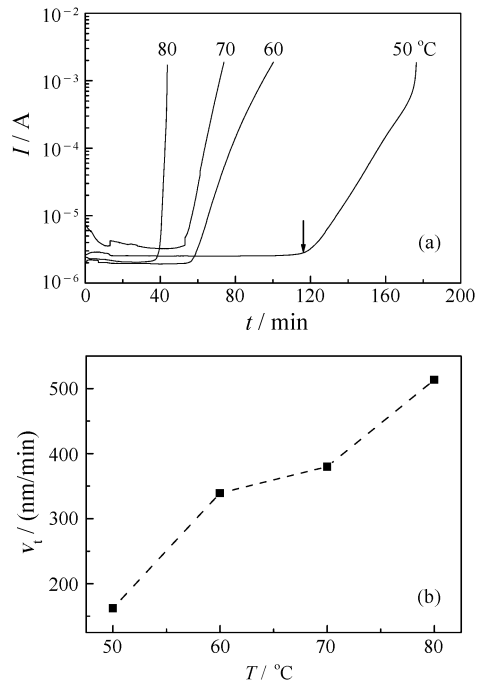


图 2 温度对径迹蚀刻速率的影响

(a) 不同温度下蚀刻电流随时间变化曲线, 箭头所指为蚀刻导通时间; (b) 径迹蚀刻速率随温度变化的关系 (H_2SO_4 : 7.5 mol/l, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 0.27 mol/l, 紫外光敏化 12 h)。

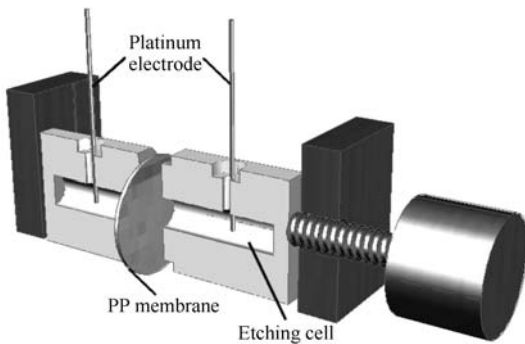


图 1 薄膜蚀刻装置示意图

温的水浴槽中, 连接由计算机控制的 LCR 测量仪 (HIOKI 3522, 日本), 获得蚀刻电流随时间的变化

通的时间，由公式(1)计算得到相应温度下的径迹蚀刻速率。由图 2 可见，随着蚀刻温度的升高，径迹蚀刻速率在不断增大。当 50 °C 时，薄膜导通时间为 117 min，对应的径迹蚀刻速率为 162 nm/min，而 80 °C 时薄膜导通时间为 37 min，对应的迹蚀刻速率为 517 nm/min，两者相差约 3 倍。这是由于随着蚀刻温度的升高，化学反应速率加快(由阿伦尼乌斯方程可知)，因而导致蚀刻速率增大。本实验采用恒温水浴加热，蚀刻温度选取 80 °C。

(2) 重铬酸钾浓度对径迹蚀刻速率的影响

配置 H₂SO₄ 浓度为 7.5 mol/l，K₂Cr₂O₇ 浓度分别为 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 或者 0.4 mol/l 的混合液作为蚀刻液，在 80 °C 下测定蚀刻电流随时间变化的曲线，研究不同 K₂Cr₂O₇ 浓度对径迹蚀刻速率的影响，获得蚀刻所需的合适浓度。

由图 3(a)可知，随着 K₂Cr₂O₇ 浓度的升高，电流开始上升时间缩短，电流上升曲线的斜率增大。由公式(1)计算得到的径迹蚀刻速率随 K₂Cr₂O₇ 浓

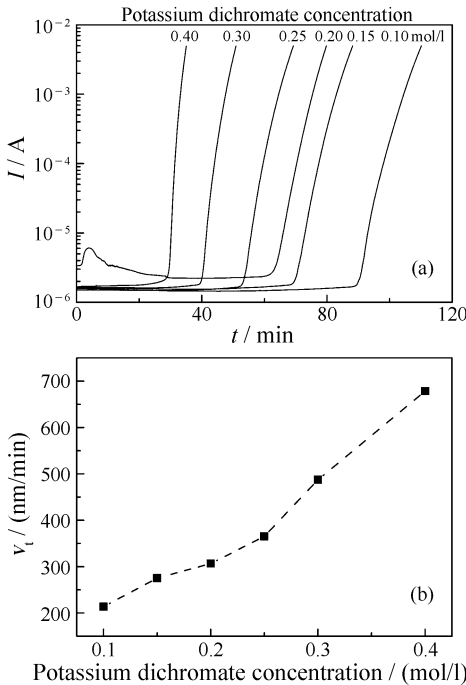


图 3 重铬酸钾浓度对径迹蚀刻速率的影响 (a) 不同重铬酸钾浓度的电流随时间变化曲线；(b) 径迹蚀刻速率随重铬酸钾浓度变化的关系(H₂SO₄ : 7.5 mol/l, 80 °C, 紫外光敏化 12 h)。

度变化曲线如图 3(b)所示。当 K₂Cr₂O₇ 浓度为 0.1 mol/l 时，薄膜导通时间为 88 min，对应的径迹蚀刻速率为 214 nm/min。而当 K₂Cr₂O₇ 浓度 0.4

mol/l 时，薄膜导通时间为 28 min，对应的径迹蚀刻速率达到 679 nm/min，比低浓度(0.1 mol/l)时增大了约 3 倍。说明重铬酸钾浓度对径迹蚀刻速率有很大影响。然而由于重铬酸钾的溶解度很低，使得仅依靠提高重铬酸钾浓度来大幅度提高径迹蚀刻速率的方法受到限制。

(3) 硫酸浓度对径迹蚀刻速率的影响

配置由 K₂Cr₂O₇ 和 H₂SO₄ 所组成的混合液作为蚀刻液，其中，K₂Cr₂O₇ 的浓度为 0.4 mol/l，H₂SO₄ 的浓度分别为 5.0, 6.0, 6.5, 7.0 及 7.5 mol/l。温度为 80 °C 时，测定不同浓度 H₂SO₄ 下蚀刻电流随时间变化的曲线，研究 H₂SO₄ 浓度对径迹蚀刻速率的影响，获得合适的 H₂SO₄ 浓度。

由图 4(a)可见，随着蚀刻液中 H₂SO₄ 浓度的增大，电流开始上升的时间缩短，电流上升曲线的斜率增大。由公式(1)计算得到的径迹蚀刻速率随

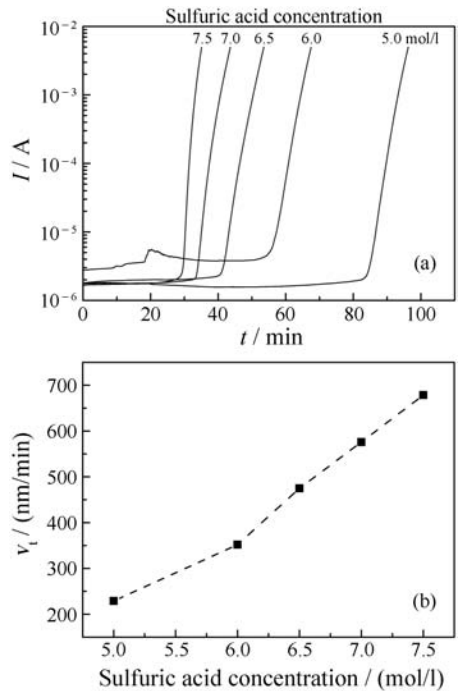


图 4 硫酸浓度对径迹蚀刻速率的影响 (a) 不同硫酸浓度的电流随时间变化曲线；(b) 径迹蚀刻速率随硫酸浓度变化的关系(K₂Cr₂O₇ : 0.4 mol/l, 80 °C, 紫外敏化 12 h)。

H₂SO₄ 浓度变化的关系如图 4(b)所示。当 H₂SO₄ 浓度为 5.0 mol/l 时，薄膜导通时间为 83 min，对应的径迹蚀刻速率为 229 nm/min。而当 H₂SO₄ 浓度为 7.5 mol/l 时，薄膜导通时间为 28 min，对应的径迹蚀刻速率为 679 nm/min，比 H₂SO₄ 浓度低

(5.0 mol/l) 的情况时增大了约 3 倍。实验结果表明, H_2SO_4 浓度的变化影响径迹蚀刻速率。在一定体积的 H_2SO_4 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的混合液中, 受到 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶解度的影响, H_2SO_4 浓度的增加受到一定的限制。实验中为尽量减少酸性对薄膜样品表面的损伤, 在保证一个相对较大的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度下选择合适的 H_2SO_4 浓度。

3.2 微孔形貌的研究

根据上述蚀刻工艺的研究可知, 在温度为 80°C , H_2SO_4 浓度为 7.5 mol/l , 以及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度为 0.4 mol/l 的蚀刻液中蚀刻 PP 薄膜样品, 可以达到较大径迹蚀刻速率。在此条件下蚀刻, 通过控制蚀刻时间大小得到了孔径范围为 $600\text{ nm}—1\text{ }\mu\text{m}$ 的薄膜。图 5 给出了上述条件下蚀刻不同时间获得的微孔扫描电镜照片。从电镜照片中可以看出, 膜表面的孔的形状是近似圆形的, 且分布很均匀。当增大放大倍数时, 观测到孔洞是存在锥角的。

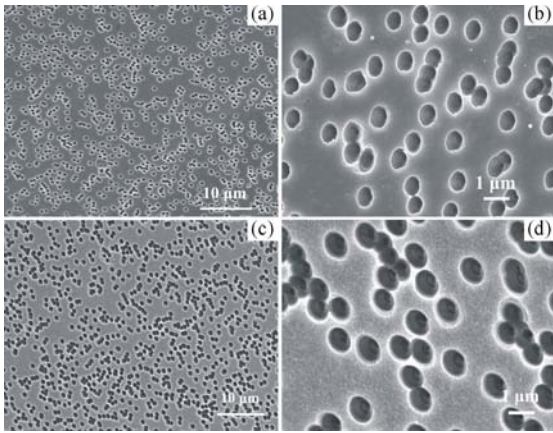


图 5 重离子辐照 PP 薄膜经蚀刻后的扫描电镜照片

(a) 蚀刻 50 min, 孔径 $(810 \pm 70)\text{ nm}$, 放大 2000 倍; (b) 蚀刻 50 min, 孔径 $(810 \pm 70)\text{ nm}$ 放大 10000 倍; (c) 蚀刻 60 min, 孔径 $(1050 \pm 60)\text{ nm}$, 放大 2000 倍; (d) 蚀刻 60 min, 孔径 $(1050 \pm 60)\text{ nm}$, 放大 10000 倍 (膜厚 $19\text{ }\mu\text{m}$, H_2SO_4 : 7.5 mol/l , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 0.4 mol/l , 80°C , 紫外敏化 12 h)。

锥角的存在是由于在蚀刻过程中不仅存在着径迹蚀刻速率 v_t , 还存在着体蚀刻速率 v_b , 这两种速率的比值决定着半锥角 α 的大小。如图 6 所示, 当 $v_t > v_b$ 时, 半锥角 α 可表示为

$$\sin \alpha = \frac{v_b t}{v_t t} = \frac{v_b}{v_t} \quad (2)$$

当给定薄膜材料及蚀刻液的条件, 体蚀刻速率 v_b

可以近似为一个常数, 因此可以通过改变蚀刻条件来改变径迹蚀刻速率 v_t , 进而改变半锥角 α 的大小。由公式(2)得, 当 $v_t \gg v_b$ 时, 半锥角 $\alpha \approx 0^\circ$, 孔洞的形状近似为圆柱形。本实验中, 受径迹蚀刻速率和体蚀刻速率的影响, 通过双面蚀刻所获得的孔洞形状为哑铃形。具有锥角的孔洞的隔膜对电池离子的透过率、机械性能等影响需要做进一步研究。

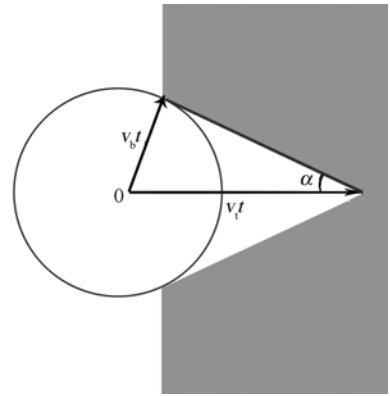


图 6 锥角的形成

4 结论

PP 薄膜经过重离子辐照后, 在硫酸与重铬酸钾的混合液中进行蚀刻, 可以获得具有孔道直径几百纳米的薄膜。在制备过程中蚀刻条件对径迹蚀刻速率有很大的影响。通过对温度、硫酸浓度、重铬酸钾浓度等蚀刻条件的控制, 可以很好地控制孔的径迹蚀刻速率和锥角, 进而控制孔洞的形貌。

重离子辐照技术制备锂离子电池隔膜, 工艺简单, 并可通过控制蚀刻参数, 实现孔径大小和形状的可控制备, 为锂离子电池隔膜的研发提供了一条新的途径。

致谢 感谢德国 GSI 材料研究组对实验中用到的聚丙烯薄膜样品的辐照。

参考文献 (References):

- [1] Ceder G, Chiang Y M, Sadoway D R, *et al.* Nature, 1998, **392**: 694.
- [2] Venagopal G, Moore J, Howard J, *et al.* J Power Source, 1999, **77**(1): 34.
- [3] Weight M J. J Power Source, 1991, **34**: 257.
- [4] Hu Jiwen, Xu Kai, Shen Jiarui. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, **19**(1): 215(in Chinese).

- (胡继文, 许凯, 沈家瑞. 高分子材料科学与工程, 2003, **19**(1): 215.)
- [5] Ihm D W, Noh J G, Kim J Y. *J Power Sources*, 2002, **109**(2): 388.
- [6] Harvey S B, Robert B I, Melvin L D, *et al.* *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1974, **13**(1): 2.
- [7] Sun Youmei, Li Changli, Liu Gang, *et al.* *Nuclear Techniques*, 1998, **21**(1): 27(in Chinese).
(孙友梅, 李长林, 刘刚等. 核技术, 1998, **21**(1): 27.)
- [8] Hou Mingdong, Liu Jie, Li Baoquan. *Nuclear Techniques*, 1999, **22**(7): 385(in Chinese).
(侯明东, 刘杰, 李保权. 核技术, 1999, **22**(7): 385.)
- [9] Wang Ying, Zhu Zhiyong, Sun Youmei, *et al.* *Nuclear Physics Review*, 2004, **21**(1): 43(in Chinese).
(王瑛, 朱智勇, 孙友梅等. 原子核物理评论, 2004, **21**(1): 43.)
- [10] Liu Changlong, Zhu Zhiyong, Jin Yunfan, *et al.* *Nuclear Physics Review*, 2000, **17**(4): 235(in Chinese).
(刘昌龙, 朱智勇, 金运范等. 原子核物理评论, 2000, **17**(4): 235.)
- [11] Peng Liangqian, Wang Shicheng, Ju Xin, *et al.* *High Energy Physics and Nuclear Physics*, 2001, **25**(4): 359(in Chinese).
(彭良强, 王世成, 巨新等. 高能物理与核物理, 2001, **25**(4): 359.)
- [12] Yang Biao, Yang Wantai. *Acta Polymerica Sinica*, 2004, **6**: 864(in Chinese).
(杨彪, 杨万泰. 高分子学报, 2004, **6**: 864.)
- [13] Apel P. *Radiation Measurements*, 2001, **34**: 559.
- [14] Yao Huijun, Liu Jie, Hou Mingdong, *et al.* *Nuclear Physics Review*, 2006, **23**(1): 55(in Chinese).
(姚会军, 刘杰, 侯明东等. 原子核物理评论, 2006, **23**(1): 55.)
- [15] He Xiangming, Sun Zhiguo, Wang Chunrong. *Radiation Measurements*, 2006, **41**: 112.
- [16] Sun Zhiguo, Zhang Quanrong, He Xiangming, *et al.* *Nuclear Techniques*, 2002, **25**(1): 36(in Chinese).
(孙志国, 张泉荣, 何向明等. 核技术, 2002, **25**(1): 36.)
- [17] Duan Jinglai, Liu Jie, Zhu Zhiyong, *et al.* *Nuclear Techniques*, 2005, **28**(9): 684(in Chinese).
(段敬来, 刘杰, 朱志勇等. 核技术, 2005, **28**(9): 684.)

Preparation Lithium-ion Battery Separator by Swift Heavy Ion Irradiation Methods^{*}

CAO Dian-liang^{1, 2, 1)}, LIU Jie¹, QU Xiao-hua^{1, 2}, DUAN Jing-lai¹, MO Dan^{1, 2},
YAO Hui-jun¹, CHEN Yan-feng^{1, 2}, SUN You-mei¹

(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*;

2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: The polypropylene membranes were irradiated by ¹⁹⁷Au ions of energy 11.4 MeV/u and fluences 1×10^8 ions/cm² at a normal incidence. Sulfuric acid and potassium dichromate solution were employed as the etchant to etch the ion tracks. The influences of the temperature and the concentration of each ingredient were systematically investigated by recording the electrical current during etching process. The nanoporous with different shapes were successfully prepared with homogenous porous of diameters from 600 nm to 1 μ m. The morphology of the porous was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The experiment has provided a method for production of the lithium-ion battery separator.

Key words: lithium-ion battery separator; polypropylene film; heavy ion irradiation; track etching

* **Received date:** 13 Mar. 2009; **Revised date:** 28 Apr. 2009

* **Foundation item:** Western Light Co-scholar Program of Chinese Academy of Sciences(O850130XL0); National Natural Science Foundation of China(10775161, 10775162, 10805062)

1) E-mail: caodianliang@impcas.ac.cn