

软包装锂离子电池用铝塑膜材料研究进展

何柏桐, 王穗鹏, 贺涛, 胡立泓, 王江涌, 徐从康*

汕头大学物理系, 广东 汕头

收稿日期: 2022年1月1日; 录用日期: 2022年2月18日; 发布日期: 2022年2月28日

摘要

随着锂离子电池的发展, 对高性能电池封装材料的需求持续推动着软包装材料的技术研究。铝塑膜重量轻、厚度小, 能实现更高的电池容量和能量密度, 是软包锂离子电池的重要封装材料。然而, 铝塑膜在耐电解液腐蚀, 冷冲压成型和热封抗撕裂等方面性能仍有待进一步改善。如果能从原材料和制备工艺出发, 提出克服这些不足的方案, 可帮助国产铝塑膜尽快完成进口替代, 实现弯道超越。本文首先综述了铝塑膜的结构、性能标准, 重点讨论了铝塑膜的结构发展历程及各层材料的基本特点与作用; 其次介绍了铝塑膜的制备工艺及其应用于锂电池的封装工艺; 然后针对铝箔表面处理、冲压深度、热封强度等方面, 分别探讨了当前铝塑膜在铝箔钝化与掺杂、粘合剂改性以及工艺改良的研究进展, 最后对当前铝塑膜的产业的现状做出分析与展望。

关键词

铝塑膜, 锂离子电池, 软包装, 冲压深度, 热封强度, 表面处理

Research Progress of Aluminum Plastic Film for Soft-Packaging Lithium-Ion Batteries

Baitong He, SuiPeng Wang, Tao He, Lihong Hu, Jiangyong Wang, Congkang Xu*

Department of Physics, Shantou University, Shantou Guangdong

Received: Jan. 1st, 2022; accepted: Feb. 18th, 2022; published: Feb. 28th, 2022

Abstract

With the development of the lithium-ion batteries (LIBs), the increasing demand for high-performance

*通讯作者。

LIBs encapsulation has insistently motivated the research of soft packaging material. Aluminium plastic film is of great importance for pouch LIBs packaging, owing to its excellent lightness and the potential to enhance capacity and energy density of LIBs. However, the properties of aluminum plastic film, such as electrolyte corrosion resistance, cold stamping quality and tearing resistance of heat sealing, still need to be further improved. To overcome these shortcomings and accelerate the independence of the aluminium plastic film in China, solutions originating from raw materials and techniques are urgently requested. In this paper, the structure and performance standards of aluminum plastic film were reviewed, focusing on the structure development and the basic functions of each layer. The manufacturing process of aluminum plastic film and its application in LIBs packaging were also introduced. Based on the aluminum foil surface treatment, stamping depth as well as heat sealing strength, the current progress of foil passivation and doping, adhesive modification and process optimization of aluminum plastic film were discussed. Finally, the present status of aluminum plastic film industry has prospected.

Keywords

Aluminium Plastic Film, Lithium-Ion Batteries, Soft Packaging, Stamping Depth, Heat Sealing Strength, Surface Treatment

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锂离子电池(Lithium-ion batteries, LIBs)经过数十年的技术积累和发展,性能已得到极大提升,其凭借着能量密度高、可循环次数多,体积小质量轻、绿色环保等综合优势,在移动电子设备和新能源汽车等领域得到大规模应用[1] [2] [3]。在过去的研究中,人们大多着重于锂离子电池的内部结构如电解液、正负极材料及隔膜材料,而针对锂离子电池外部封装材料的研究尚且较少。实际上,外部封装作为电池的重要组成部分,对锂离子电池的安全系数和能量密度同样有着重要影响。目前,锂离子电池的形状以圆柱和方形为主,而封装材料则包括钢壳、铝壳、软包装等。其中圆柱钢壳与方形铝壳大多用于液态锂离子电池,例如圆柱 18650、21700、方形 532 等型号[4] [5]。然而,随着液态锂离子电池在能量密度极限和安全性等方面的短板愈加明显,而硬壳封装对能量密度的提升又相对有限,若要满足未来锂离子电池对更高能量密度的需求,发展重量更轻、安全性更高的软包装材料将成为研究重点。

铝塑膜是由铝箔和有机膜及粘合剂所组成的多层复合软包装材料(如图 1) [6] [7],具有轻薄性,高可成型性、高安全性和高阻隔性等优点,是软包锂离子电池的首选材料。首先,铝塑膜本身密度小(约 2.0 g/m^3) [8],大幅减轻了电池的外壳重量,使软包锂电池较同容量的钢壳锂电池轻 40%,较铝壳锂电池轻 20% [9],也使得相同尺寸下软包锂电池容量会比钢铝壳锂电池多 5%~15% [10]。其次,得益于铝塑膜的轻量化,软包锂离子电池能达到更高的能量密度。例如,三元锂离子电池在采用铝塑膜封装时,其质量比能量密度可以高出采用硬壳封装约 25 Wh/kg [11]。同时,铝塑膜具有延展性,在电池胀气时仅会鼓起开裂,能有效降低电池的爆炸风险,而且铝塑膜良好的水氧阻隔能力也要优于一般的有机复合膜[12] [13] [14],可以保持电池内部的无水无氧环境。此外,铝塑膜不仅能应用在市场主流的液态锂离子电池,还适用于锂聚合物电池和固态电池等,应用前景广阔。由此可见,铝塑膜软包装拥有比硬壳封装更大的发展潜力,已成为决定锂离子电池整体性能的关键性材料。

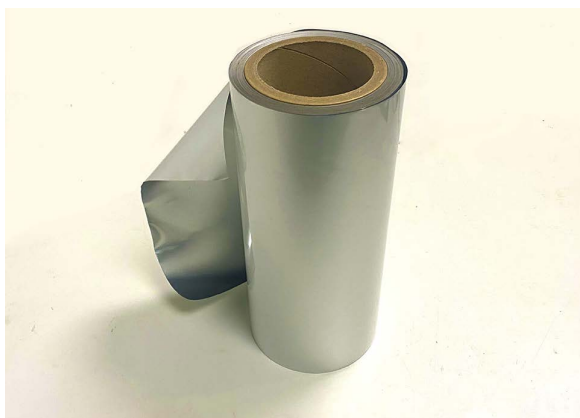


Figure 1. Aluminum plastic film finished product in rolls

图 1. 铝塑膜卷材成品

然而，铝塑膜是软包锂离子电池中唯一尚未完全国产化的材料，其核心技术长期掌握在国外企业手中，技术壁垒高，当前国产铝塑膜在耐腐蚀性[15]、冲压深度[16]和热封强度[17]等仍有较大提升空间。为进一步提高铝塑膜的性能，研究人员从材料和工艺的角度，利用表面处理[18]，元素掺杂[19]，粘合剂改性[20]以及工艺改良等方法进行了研究并取得一定进展，有利于加速铝塑膜的国产化进程。基于此，本文依次介绍了铝塑膜的结构，性能要求，制备工艺及其应用于锂离子电池的封装工艺，分析讨论了近年来铝塑膜的研究进展，最后结合铝塑膜的产业现状对国产铝塑膜的发展进行了展望。

2. 铝塑膜结构

2.1. 结构发展

上世纪 50 年代，铝塑膜最早以铝塑泡罩的形式出现于药品包装领域。铝塑泡罩包装采用铝箔与聚氯乙烯(PVC)硬片热复合的方式进行制备，相比玻璃、塑料等其他包装材料，铝塑泡罩同时具备密封性好与重量轻的优点，成为了当时新兴的先进包装材料，且至今仍被广泛使用。到 70 年代，铝塑膜往更轻薄、更柔软的方向发展。国外食品软包行业尝试在蒸煮袋中加入铝箔作为阻隔层以延长食物保质期[21] [22]。从这种蒸煮袋所开始采用的“聚酯-铝箔-聚丙烯”铝塑复合结构[23]，大幅减少了铝箔弯曲折叠时产生的裂痕，兼具高气密性、高阻隔性、高柔软性和一定耐热性等特点。

1999 年，日本昭和索尼两家公司共同研发出铝塑膜[24]，其结构如图 2 所示，依次为内层/粘合层/铝箔层/粘合层/外层。随着动力电池的高速发展，锂电池对铝塑膜的稳定性和安全性提出了更高要求，比如不能与电解液发生反应或溶胀，不能出现电池鼓包分层；其次，为满足锂电池大尺寸化和形状定制化的发展需求，铝塑膜还需具备更好的可延展性和冷冲压成型性。当前许多国外企业都已研发出各自独特的材料和合成工艺，比如“X100 阻隔层软包装材料”即为大日本印刷公司所开发的一种新型特殊的软包装膜内层材料[25]。

2.2. 内层

铝塑膜内层，也称内层热封层，一般采用的材料为流延聚丙烯(CPP)，也可使用聚乙烯(PE)、乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)等，厚度一般在 20~80 μm ，厚度过低会降低热封强度，厚度过高则会影响轻薄性。

内层的作用首先在于将铝箔与电解液隔离开，防止电解液与铝箔发生接触。这是由于锂离子电池内部的电解液含有多种有机溶剂和锂盐，其一旦接触铝箔容易发生腐蚀，不仅会改变电解液成分导致电池失效，严重时还会将铝箔腐蚀穿孔导致电池漏液。其次，在锂电池的热封工艺过程中，上下内层相互热

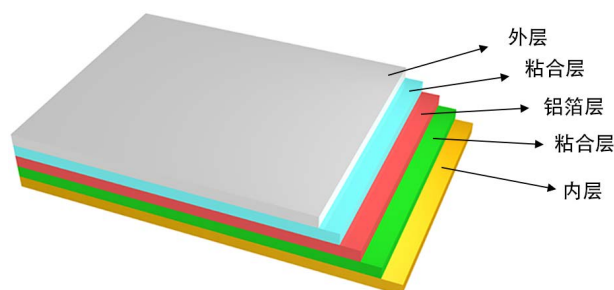


Figure 2. The laminated structure of aluminum plastic film
图 2. 铝塑膜复合结构

压粘合，此时内层要保证铝箔与电芯极耳绝缘。因此，内层材料需要满足以下性能要求：1) 良好的化学稳定性和耐腐蚀性，能有效抵制电解液对自身的溶解、吸收、溶胀和渗透作用，能避免在电池工作中与电解液发生电化学反应；2) 耐穿刺性，具备一定的机械强度和柔韧性，可防止被电芯周边毛刺刺穿；3) 极好的热封性能，即使在与极耳或电解液相接触的情况下，也能实现牢固的热粘合；4) 电绝缘性；5) 一定的水氧阻隔性能。

当内层性能不佳，会导致铝箔同时与负极和电解液短路时，铝箔的腐蚀速度将大幅加快[26] [27]。因此，内层对材料的选择相对苛刻，是铝塑膜中的关键结构。

2.3. 铝箔层

在软包装材料铝塑膜中发挥主要阻隔功能的是铝箔层。由于锂离子电池对无水无氧条件要求较高，极少量的水氧都会显著降低锂电池的循环寿命与工作性能，所以铝塑膜中铝箔层一般会采用纯铝箔或者铝合金箔作为阻隔材料。铝箔具备完全遮光的能力，而且厚度在 26 μm 以上的铝箔的水蒸气透过率(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)和氧气透过率(Oxygen Transmission Rate, OTR)接近于零[7]，使得铝箔层成为非常优秀的水氧阻隔材料。

然而，在冷冲压工艺及储存运输过程中，铝箔总是无法避免地产生针孔、折痕、裂缝等缺陷，导致铝塑膜的阻隔性能下降[28]，尽管可通过增厚的方法减少这些缺陷，但还仍需探索更先进的制备工艺以提高铝箔质量。

2.4. 外层

铝塑膜外层的理想厚度在 10~25 μm ，其主要作用在于对铝箔层作缓冲保护以及提高表面印刷性。外层材料目前以聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或 PA 与 PET 的共挤膜为主，需要具备以下特点：1) 良好的机械强度和柔韧性，提高锂电池在加工及使用过程中的抗冲击和耐刮擦性能；2) 耐热性，要求外层能承受锂电池封装过程中的热压温度；3) 一定的可延展性，即外层需要满足铝塑膜冷冲压成型的加工要求。

2.5. 粘合层

铝塑膜的粘合层根据位置可分为内层粘合层与外层粘合层。内层粘合层粘接铝箔层与内层，一般可采用聚烯烃类粘合树脂或改性聚丙烯材料，需要有较好的耐电解液腐蚀以及耐热老化性能。外层粘合层粘接铝箔层与外层，可使用聚氨酯类粘合剂，要求具备良好的耐湿热性能及柔韧性。

3. 铝塑膜的性能标准

铝塑膜是由多层材料相互粘接而成的复合材料，每层材料发挥着各自的作用，而铝塑膜的性能要求又相应地为每层材料的选择与开发提供参考。因此，为对铝塑膜的性能指标进行量化，表 1 提供了锂电

池用铝塑膜的行业性能标准[29]。如表 1 所示,当前对铝塑膜的综合性能要求可归结为高阻隔性、耐蚀性;良好的热封性能、层间复合性能以及良好的冷冲压成型性、可延展柔性等。

Table 1. The industrial standards of aluminum plastic film for lithium-ion batteries (the specific standard value depends on the thickness grade)

表 1. 锂电池用铝塑膜的行业性能标准(具体标准值取决于厚度等级)

外观要求	无破裂皱褶,无污迹气泡,无针孔等;划痕宽度 ≤ 0.2 mm,长度 ≤ 10 mm;凹凸点直径 ≤ 1 mm
厚度等级	≤ 70 μm , 71~90 μm , 91~120 μm , ≥ 121 μm 四类
拉伸性能	拉伸强度: $\geq 50\sim 100$ N/15 mm,断裂伸长率: $\geq 30\%\sim 40\%$
剥离力	外层与铝箔: $\geq 2\sim 3$ N/15 mm,内层与铝箔: $\geq 5\sim 12$ N/15 mm
热封强度	$\geq 30\sim 60$ N/15 mm
冲压深度	$\geq 4\sim 6$ mm,冲压后无孔洞、裂痕、开裂、分层等缺陷
穿刺强度	$\geq 13\sim 20$ N
摩擦系数	外层间: $\leq 0.35\sim 0.40$,内层间: ≤ 0.50
耐电解液性能	浸泡后内层与铝箔剥离力: $\geq 3\sim 8$ N/15 mm,封口热封强度: $\geq 18\sim 36$ N/15 mm

4. 铝塑膜的制备与封装工艺

4.1. 铝塑膜基本制备工艺

铝塑膜的基本制备工艺可分为干式层压法与热式层压法[30],如图 3。干法的步骤是,在铝箔表面涂布粘合剂后烘干,将铝箔与内层或外层直接利用机械压力进行压合。热法的步骤是在铝箔与内层间加入热熔挤出的聚丙烯树脂,并于高温条件下进行压合。

干法与热法的主要不同点在于:1)两者使用的粘合剂种类不同;2)干法可适用于铝箔与内层或外层的复合,而热法一般仅用于铝箔与内层间。

干法与热法制备各有优劣。干法制备的铝塑膜在冲压成型、防短路、易裁切及表面缺陷数量等方面表现更佳,但在压合后需另作熟化处理[30],工艺流程较长;热法的优势在于膜材会具有更好的阻隔性和耐电解液腐蚀性,但因经过高温加热,铝塑膜的韧性与可成型性不及干法,且热法对设备要求相对较高。

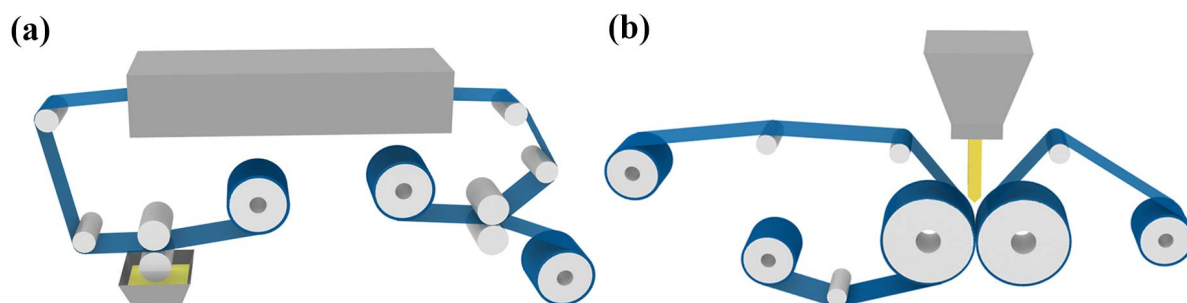


Figure 3. The preparation process of aluminum plastic film: (a) Dry lamination; (b) Hot-press lamination

图 3. 铝塑膜制备工艺: (a) 干式层压法; (b) 热式层压法

4.2. 锂电池铝塑膜封装工艺

4.2.1. 冷冲压成型

锂离子电池封装的第一步是铝塑膜冷冲压成型,如图 4 所示,即通过固定尺寸的模具在一定压力下

将铝塑膜冲压形成盒型腔体。由于铝塑膜属于较薄的多层复合结构，在冲压成型后膜层减薄，容易形成针孔、裂缝等缺陷，尤其容易在腔体底角出现破损。因此，冷冲压加工需要精确设计合适的工艺参数，包括凹凸模尺寸、冲压速度、冲压深度等。

目前冲压可采用两种工艺方法，延伸性冲压与补偿性冲压[31]。对于前者，冲压的模具边缘固定且压力大，冲压时铝塑膜的边缘形变由底部补偿，使得冲深较浅，膜层减薄明显。而补偿性冲压则可调整模具的边缘压力，在冲压时膜的边缘形变由底部和边缘共同补偿，实现更大冲深，是目前的主流工艺。



Figure 4. Aluminum plastic film product after cold stamping

图 4. 铝塑膜的冷冲压成型

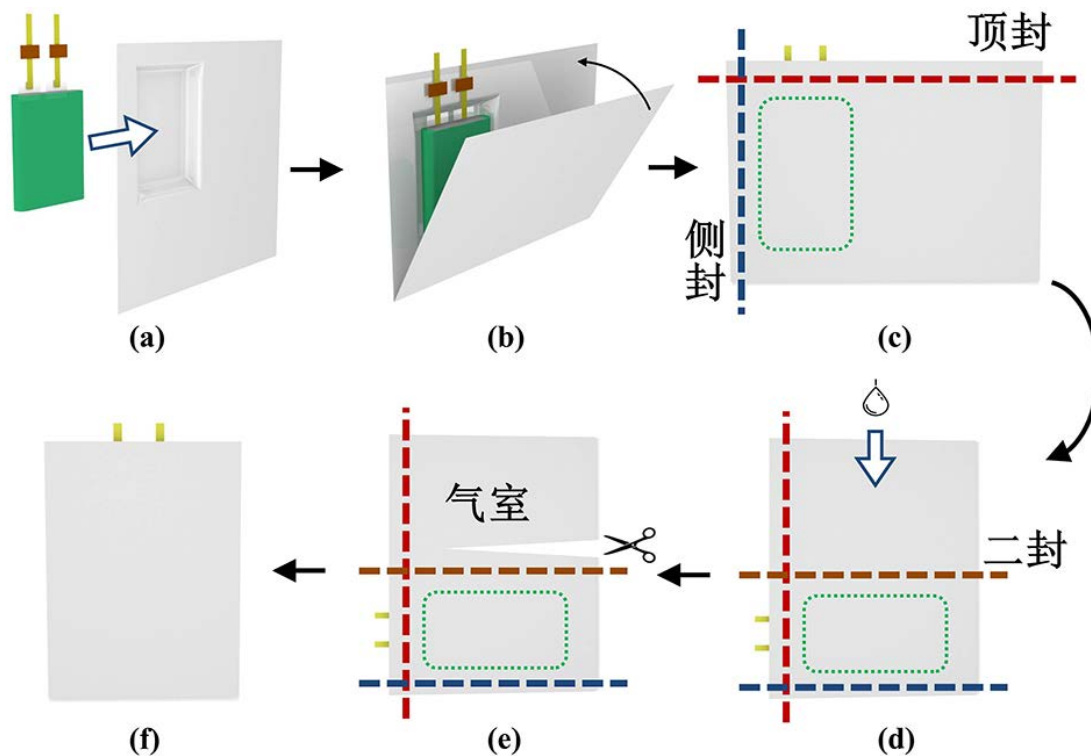


Figure 5. The heat sealing process of aluminum plastic film

图 5. 铝塑膜的热封工艺流程

4.2.2. 热封

铝塑膜热封是锂离子电池封装过程的关键工序，其步骤如图 5 所示。首先，将带有极耳的电芯准确放入切割好的铝塑膜腔体中。完成电芯入壳后，将铝塑膜上下折叠，用铝塑膜包裹住锂电池，使内层上下相对。然后，用热封机沿虚线在铝塑膜外表面施加恒温恒压，使内层材料熔融并相互粘合，并根据不同的热封区域先后完成顶封，侧封。随后注入电解液并进行电池化成，最终工序为二封以及裁切气室。

铝塑膜在锂离子电池的使用过程中发挥着隔离保护作用，不仅隔离外部水汽进入电池内部，同时也防止电池发生爆炸与漏液等意外。因此，为保证锂电池良好的气密性和安全性，内层要在热封时实现紧密粘合。值得注意的是，电池极耳在热封时会穿越热封区域引伸至膜外充当电极，其表面通常覆盖有保护胶块避免与铝箔短路，所以内层在极耳处所受到压力较其他压合区域更大，这对内层的热封性能也提出了更高要求。另外，在二封区域边缘经常容易残留少量电解液影响热封效果，此时可通过调整热封开口方向至朝上以减少电解液附着。

5. 铝塑膜的研究进展

铝塑膜本身的工程性和应用性相对突出，随着铝塑膜受到的关注度越来越高，与铝塑膜有关的研究也在逐步增多，目前大部分研究主要集中于铝塑膜的铝箔表面处理，冲压深度以及热封强度等方面。

5.1. 铝箔表面处理

铝箔的表面处理技术众多[32] [33]，有效的表面处理能提升铝箔与有机物间的复合强度及铝箔的耐腐蚀性，一般可分为物理方法与化学方法。物理方法如机械抛光、喷砂、电晕处理等可以帮助去除铝箔的疏松氧化层，还能提高铝箔表面粗糙度，从而增强与粘合层间的机械结合作用[34]。

对于化学方法，碱洗或酸洗是铝箔预处理方法。要进一步提高铝箔性能，更关键的是对铝箔作钝化处理[35]。在钝化处理后，铝箔表面会转化为一层特殊的钝化膜，钝化膜的化学惰性能有效保护铝箔不被

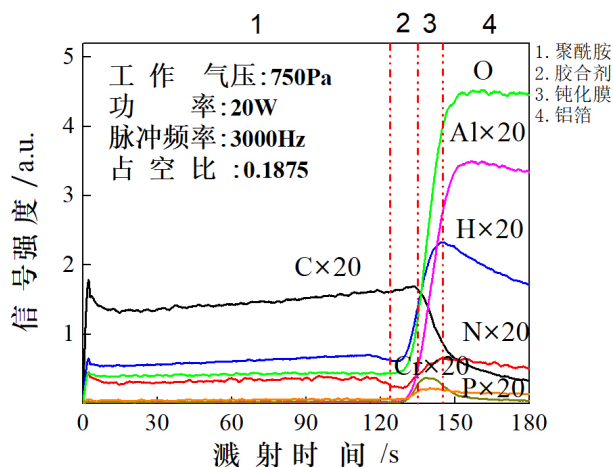


Figure 6. The GDOES spectrometry of an aluminum plastic film on market [38]

图 6. 现市场某铝塑膜成品的 GDOES 谱图[38]

电解液腐蚀，而粗糙多孔的钝化膜表面能增加铝箔与有机层间的结合力，从而提高铝塑膜的层间复合强度[18] [36] [37]。如图 6 即为市场某铝塑膜成品外层的辉光放电发射光谱(GDOES)谱图[38]。通过分析多种元素信号强度与溅射时间的关系，可知该铝塑膜外层具有四层复合结构，由外至内依次为聚酰胺、胶合剂、钝化膜与铝箔，胶合剂下方铬元素的强度先上升后下降说明了胶合剂与铝箔间钝化膜的

存在，而钝化膜所含 Cr、P 元素则分别来自于钝化液的铬酸盐与磷酸成分。其中的铬酸盐钝化是最被广泛采用的铝箔钝化方法[39]，其工艺简单且成本低，能在铝箔表面形成耐蚀性极佳，且具自修复效应的铬铝氢氧化物[40]。然而由于六价铬的剧毒危害性，人们正不断寻找其他钝化效果相当且安全环保的替代方法。目前，无铬钝化主要包括三价铬酸盐钝化[41]、钼酸盐钝化[42]、锆钛盐钝化[43]及稀土盐钝化[44]等方法。Xu 等[45] [46] [47] [48]先后尝试基于 Mo、Ti、Ti:Zr、Ce 和 Ti/Cr (III)等元素在铝箔表面形成钝化膜，使用此铝箔制备的铝塑膜耐腐蚀性更好，且在剥离力和热封强度上接近铬酸盐处理。但一般而言，单一成分的钝化液性能不高，因此借助无机酸之间的协同缓蚀作用制备的复合钝化液，能有效提升钝化效果，例如钼酸盐复配三价铬[35]，以及在稀土盐钝化液中加入强氧化剂与促进剂等[49]。此外，有机物钝化法也因独特的安全性受到关注[37] [50] [51]，更有研究提出有机-无机复合钝化体系以改进耐蚀效果[52] [53]。

5.2. 冲压深度

铝塑膜在冷冲压过程中各位置受力往往不均匀[54]，底部减薄相对严重，容易引入角位开裂、分层等质量问题，降低铝塑膜成品的良率。铝塑膜的冷冲压成型性能常用冲压深度进行评价，冲压深度是软包装锂离子电池朝大尺寸、大电池容量方向发展的重要影响因素，因此，如何获得更大的冲压深度也是近年铝塑膜的研究关注点。冲压深度是铝塑膜整体性能的综合体现，受到各层材料以及实际制备工艺的交叉影响，目前研究主要针对于增加铝箔塑性、改良复合与冷冲压工艺等方面。

5.2.1. 铝箔塑性

虽然铝箔本身具有高延展性，但其力学性能受尺寸效应影响较大[55] [56]，通过在铝合金中掺杂高活性稀土元素如 La、Ce、Er 等，可进一步提高铝箔的塑性。稀土掺杂的作用机制在于稀土元素在铝合金再结晶过程中会扩散至合金晶界，诱导晶粒细化，从而降低铝合金晶粒尺寸[57]。Zhang 等[58]制备了

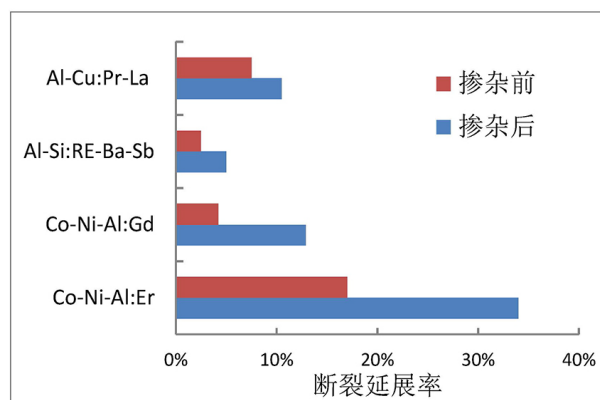


Figure 7. Comparisons of elongation at break of Al alloy doped with different rare elements [57] [59] [60] [61] [62]

图 7. 铝合金掺杂不同稀土元素后的断裂延展率变化[57] [59] [60] [61] [62]

Al-Fe-La 三元合金薄膜并对晶界，晶粒大小以及重结晶现象进行了分析，发现稀土 La 的加入以及对退火温度的调控能提高铝箔的可变形性以及耐腐蚀性。如图 7 是铝合金掺杂不同稀土元素后的断裂延展率变化[57] [59] [60] [61] [62]。稀土掺杂的方法需要在铝箔成型前引入稀土元素，会涉及铝合金的铸锭熔炼、铝箔轧制等冶金流程，对工艺与设备要求较高。此外，铝合金的电致塑性效应也有望可以应用于铝箔塑性变形率的提升[63] [64]。

5.2.2. 复合与冷冲压工艺

铝塑膜的制备实际上是铝箔与不同有机膜连续复合的过程,常在卷对卷设备上进行生产,因此调控多层材料的复合工艺条件对铝塑膜最终冲压深度非常重要。例如, Yu 等[65]对铝塑膜的生产工艺作出了改进,通过保持尼龙表面光滑度、提高粘合剂烘干温度等方法,提高了铝箔与内外层间复合强度,将铝塑膜冲压深度提升至 6.5 mm。Devisme 等[66]则发现铝箔与改性聚丙烯(MPP)热法复合时,冷却温度过低会加速 MPP 的结晶化,导致 MPP 与铝箔间的成键数量发生减少,从而对两者的复合强度带来不利影响。

对于铝塑膜冷冲压工艺,模具设计和冲压速度等因素均会对铝塑膜成品冲压深度产生显著影响。模具设计中,需要同时控制好模具的尺寸、圆角半径,摩擦系数及压边力等参数,其中圆角半径对铝塑膜的成形性能影响最大[67],而模具与膜材间的摩擦系数则会直接影响到铝塑膜的表面质量以及工艺稳定性[68][69]。

5.3. 热封强度

铝塑膜的热封强度是指 15 mm 宽度的铝塑膜进行热封后,封口抵御撕开的抗力,单位为 N/15 mm [29]。铝塑膜长时间接触电解液后,热封强度会逐渐下降[70],若此时电池因溶胀导致内部气压增大,电池容易发生事故,所以铝塑膜的热封强度对于锂电池的安全性至关重要。对于热封强度,一般可通过优化粘合层以及热封工艺进行提升。

5.3.1. 粘合剂改性

粘合层材料可分为干法常用的聚氨酯类与热法常用的改性聚丙烯类。聚氨酯粘合剂中含有多种极性基团,其表面的异氰酸酯基团能使聚氨酯与基材间形成氢键,从而产生牢固的粘接作用。为提高聚氨酯的粘接性能,通常会对聚氨酯进行改性处理,包括共混改性、填充改性、醇类改性、环氧类改性[71]等改性方式。Torro-palau 等[72]在聚氨酯中分别加入亲水性不同的气相二氧化硅和固态二氧化硅进行填充改性,得到了粘接强度大幅提升的改性聚氨酯粘合剂。然而,一方面聚氨酯对电解液不耐受,而另一方面 CPP 本身具有优异的耐腐蚀性,于是人们也尝试对 CPP 进行改性寻找可用于粘接的 MPP 材料。Liang 等[73]分别将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),丙烯酸(AA)和马来酸酐(MAH)接枝到聚丙烯(PP)上制备粘合剂,发现三种改性 PP 与铝层的复合强度相比纯 PP 均有数倍提升。Shen 等[74]在 PP-g-MAH 中分别加入苯乙烯(St),邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)和三烯丙基异氰尿酸盐(TAIC)等三种共聚体通过熔融接枝进行改性,结果表明 TAIC 与 MAH 共聚的 PP 与铝箔的复合强度提升显著。

除上述聚氨酯与 MPP 外,研究人员也在尝试其他种类的粘合剂材料。徐世爱等[75]提出一种由双酚型环氧树脂、胺类或酸酐固化剂和助剂混合制备的环氧类粘合剂用于铝箔与 CPP 层的干法复合。Lee 等[20]使用马来酸酐接枝乙丙二烯单体与聚丁烯的混合物作为内层粘合剂连接 Al 层与 CPP 层,其剥离强度最高接近 10^3 N/m。

5.3.2. 热封工艺

热封工艺中主要包括热封温度、热封时间、热封压力等条件[76][77]。Guo 等[78]研究了铝塑膜在不同的热封条件下的热封性能,发现逐步增加热封温度和时间会使热封强度达到最大值后趋于稳定的现象,并以此进行了工艺最优化探究,还通过剥离力试验分析出铝塑膜的四种拉伸破坏模式及其发生概率温度分布图。Jang 等[79]借助有限元法,从热扩散分析的角度建立了热封工艺中的铝塑膜的热量分布模型,结合实验结果探究了热封面积和热封时间对热封强度的影响。

6. 铝塑膜产业的展望

目前,锂电铝塑膜行业正值黄金上升期,在 3C 电子和新能源汽车行业的推动下,软包装锂电池市场

发展迅猛。据相关统计,2019年乘用车电池装机量中,软包装锂电池占比13.87%,同比增长16.55% [80],且市场份额不断增加的同时,2020年全球铝塑膜市场需求预计超过5.1亿平米,其中动力电池用铝塑膜需求量将超过1.07亿平米,占比上升至20.8%。

国内的铝塑膜高端市场基本被大日本印刷、昭和电工、韩国栗村等日韩企业所垄断[81]。国内铝塑膜行业起步晚,国产化比率较低,很多国内铝塑膜公司如紫江,卓越,道明近年迎头追赶,纷纷布局铝塑膜市场抢占市场份额,已有部分公司实现铝塑膜量产。然而,铝塑膜相比电池内部其他技术相对成熟的部件如极耳、电解液等,其设计与制备难度更大,制备成本更高。铝塑膜的国产化仍面临众多的技术难题,如铝箔表面处理技术的开发,国内铝塑膜行业要想摆脱外国垄断的局面,必须加快核心技术研发、上游原材料的共同发展来实现突破。

7. 结束语

铝塑膜已成为现阶段软包装锂离子电池的重要封装材料,但其各方面性能仍有待进一步的提升,尤其是化学稳定性,冷冲压成型性及热封性能等。随着软包在未来占据更大的市场份额,铝塑膜的市场也同样会不断扩大,国内铝塑膜摆脱进口依赖将成为发展的趋势。因此,研发生产出性能更好,成本更低,稳定性更高且更加柔软轻薄的铝塑膜,必将会成为软包装锂离子电池领域的一大研究热点。

基金项目

科技部国际合作交流项目(11-4),国家自然科学基金委员会中以(NSFC-ISF)国际合作交流项目(51511140420),国家自然科学基金委员会面上项目(11274218)。

参考文献

- [1] Scrosati, B. and Garche, J. (2009) Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *Journal of Power Sources*, **195**, 2419-2430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
- [2] 曹勇, 严长青, 王义飞, 等. 高安全高比能量动力电池系统路线探索[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(3): 384-393.
- [3] 安富强, 赵洪量, 程志, 等. 纯电动车用锂离子电池发展现状与研究进展[J]. 工程科学学报, 2019, s41(1): 22-42.
- [4] Waldmann, T., Scurtu, R.G., Richter, K., et al. (2020) 18650 vs. 21700 Li-Ion Cells—A Direct Comparison of Electrochemical, Thermal, and Geometrical Properties. *Journal of Power Sources*, **472**, Article ID: 228614. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228614>
- [5] 卢红红, 梁广川, 陈洪建, 等. 三元 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 铝壳锂离子电池的性能研究[J]. 电源技术, 2017, 41(2): 181-182.
- [6] 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.
- [7] 李永安, 徐立球, 李学兵. 聚合物锂离子蓄电池芯软包装材料的设计[J]. 电源技术, 2003, 27(6): 512-514.
- [8] 李文俊, 徐航宇, 杨琪, 等. 高能量密度锂电池开发策略[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 448-478.
- [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.
- [10] Zhou, L., Xing, L., Zheng, Y., et al. (2020) A Study of External Surface Pressure Effects on the Properties for Lithium-Ion Pouch Cells. *International Journal of Energy Research*, **44**, 6778-6791. <https://doi.org/10.1002/er.5415>
- [11] 龚明光, 朱顺良, 谢欢. 电动汽车锂离子电池系统轻量化技术现状及发展趋势[J]. 时代汽车, 2019(4): 89-92.
- [12] Ge, C., Verma, S.S., Burruto, J., et al. (2021) Effects of Flexing, Optical Density, and Lamination on Barrier and Mechanical Properties of Metallized Films and Aluminium Foil Centered Laminates Prepared with Polyethylene Terephthalate and Linear Low Density Polyethylene. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, **37**, 205-225. <https://doi.org/10.1177/8756087920963532>
- [13] Svens, P., Kjell, M.H., Tengstedt, C., et al. (2013) Li-Ion Pouch Cells for Vehicle Applications—Studies of Water Transmission and Packing Materials. *Energies*, **6**, 400-410. <https://doi.org/10.3390/en6010400>
- [14] Yoo, J.E., RoeV, V., Bae, J., et al. (2020) Multifunctional Hybrid Polymer Nanocomposites for Automotive Battery

- Packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, **137**, 49059. <https://doi.org/10.1002/app.49059>
- [15] 刘亚明, 王艳飞, 黄磊, 等. 锂离子电池铝塑膜腐蚀的预测方法[J]. 电池, 2017, 47(1): 27-30.
- [16] 赵越, 肖艳春, 崔佳, 等. 锂离子电池电芯铝塑膜外壳冲压成形工艺[J]. 锻压技术, 2017, 42(7): 48-54.
- [17] 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.
- [18] Cho, J.M., Kim, D.H., Yoo, M.S., *et al.* (2018) Fabrication and Evaluation of Aluminum Laminated Film for a Pouch-Type Secondary Battery. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18**, 2752-2757. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14267>
- [19] Du, J.D., Ding, D.Y., Zhang, W.L., *et al.* (2018) Effect of Ce Addition on the Microstructure and Properties of Al-Cu-Mn-Mg-Fe Lithium Battery Shell Alloy. *Materials Characterization*, **142**, 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.05.049>
- [20] Lee, S.H., Yang, S.W., Park, E.S., *et al.* (2019) High-Performance Adhesives Based on Maleic Anhydride-g-EPDM Rubbers and Polybutene for Laminating Cast Polypropylene Film and Aluminum Foil. *Coatings*, **9**, 61. <https://doi.org/10.3390/coatings9010061>
- [21] Lampi, R.A. (1980) Retort Pouch: The Development of a Basic Packaging Concept in Today's High Technology Era. *Journal of Food Process Engineering*, **4**, 1-18. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.1980.tb00244.x>
- [22] Catauro, P.M. and Perchonok, M.H. (2012) Assessment of the Long-Term Stability of Retort Pouch Foods to Support Extended Duration Spaceflight. *Journal of Food Science*, **77**, S29-S39. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02445.x>
- [23] 江琦. 蒸煮袋的发展及其应用[J]. 食品工业科技, 1979(1): 17-21.
- [24] 罗欣怡. 一种软包装锂离子电池的封装技术[J]. 仪器仪表用户, 2018, 25(8): 21-25.
- [25] 刘继福, 郭纯武, 刘嘉鑫. 聚合物锂电池软包装材料的瓶颈突破[J]. 中国包装, 2012, 32(7): 51-58.
- [26] 任宁, 孙延先, 吴耀辉, 等. 软包装锂离子电池铝塑膜的腐蚀行为[J]. 有色金属工程, 2015, 5(5): 29-32.
- [27] 史册. 软包装锂离子电池芯腐蚀分析[J]. 电池工业, 2017, 21(6): 10-14.
- [28] 魏保花, 陆佳平. 微小缺陷对铝塑复合软包装材料阻隔性影响的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(9): 13-15.
- [29] 中国化学与物理电源行业协会. T/CIAPS0005-2018. 锂离子电池用铝塑复合膜[S]. 2018.
- [30] 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, 50.
- [31] 张鹏博, 张晓华, 王训, 等. 锂离子电池用铝塑复合膜精密冲压工艺研究[J]. 热加工工艺, 2016, 45(7): 167-170.
- [32] Muñoz, L., Pineda, F., Martínez, C., *et al.* (2018) Improving the Interaction between Aluminum Surfaces and Polymer Coatings. *Surface & Coatings Technology*, **358**, 435-442. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.051>
- [33] Nakanishi, S., Suzuki, T., Cui, Q., *et al.* (2014) Effect of Surface Treatment for Aluminum Foils on Discharge Properties of Lithium-Ion Battery. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **24**, 2314-2319. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63350-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63350-1)
- [34] Rudawska, A., Danczak, I., Müller, M., *et al.* (2016) The Effect of Sandblasting on Surface Properties for Adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **70**, 176-190. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.06.010>
- [35] Becker, M. (2019) Chromate-Free Chemical Conversion Coatings for Aluminum Alloys. *Corrosion Reviews*, **37**, 321-342. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2019-0032>
- [36] Campestrini, P., Westing, E.V. and Wit, J.D. (2001) Influence of Surface Preparation on Performance of Chromate Conversion Coatings on Alclad 2024 Aluminium Alloy. *Electrochimica Acta*, **46**, 2631-2647. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00476-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00476-5)
- [37] Xia, F. and Xu, S.A. (2013) Effect of Surface Pre-Treatment on the Hydrophilicity and Adhesive Properties of Multi-layered Laminate Used for Lithium Battery Packaging. *Applied Surface Science*, **268**, 337-342. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.091>
- [38] 胡立泓, 张锦桐, 王丽云, 等. 高阻隔铝塑膜辉光放电发射光谱深度谱测量参数的优化[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(6): 120-123.
- [39] Kulinich, S.A., Akhtar, A.S., Susac, D., *et al.* (2006) On the Growth of Conversion Chromate Coatings on 2024-Al Alloy. *Applied Surface Science*, **253**, 3144-3153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.07.004>
- [40] 朱祖芳. 铝合金化学转化处理技术的进展及工业应用[J]. 材料保护, 2003, 36(3): 1-4.
- [41] Matzdorf, C., Kane, M. and Green, J. (2004) Corrosion Resistant Coatings for Aluminum and Aluminum Alloys. US Patent No. 6375726.

- [42] Rodriguez, D. and Chidambaram, D. (2013) Molybdate-Based Conversion Coatings for Aluminum Alloys Part II: Coating Chemistry. *Ecs Transactions*, **45**, 91-103. <https://doi.org/10.1149/04519.0091ecst>
- [43] Lunder, O., Simensen, C., Yu, Y., *et al.* (2003) Formation and Characterisation of Ti-Zr Based Conversion Layers on AA6060 Aluminium. *Surface & Coatings Technology*, **184**, 278-290. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.003>
- [44] Mishra, A.K. and Balasubramaniam, R. (2006) Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy AA2014 by Rare Earth Chlorides. *Corrosion Science*, **49**, 1027-1044. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.026>
- [45] Liang, C.S., Lv, Z.F., Zhu, Y.L., *et al.* (2014) Molybdate-Based Conversion Treatment for Improving the Peeling Strength between Aluminum Foil and Polypropylene Grafted with Glycidyl Methacrylate. *Surface & Coatings Technology*, **249**, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.038>
- [46] Gu, Y.Y., Wang, S.N. and Xu, S.A. (2019) Preparation and Adhesive Properties of Colored Ti/Zr-Based Conversion Coating on Aluminum Foil for Lithium Battery Packaging. *Surface and Interface Analysis*, **51**, 190-198. <https://doi.org/10.1002/sia.6564>
- [47] Xu, S.A., Wang, S.N. and Gu, Y.Y. (2019) Microstructure and Adhesion Properties of Cerium Conversion Coating Modified with Silane Coupling Agent on the Aluminum Foil for Lithium Ion Battery. *Results in Physics*, **13**, Article ID: 102262. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102262>
- [48] Wang, S.N. and Xu, S.A. (2021) Ti/Cr(III) Conversion Coating on Aluminium Foil for Lithium-Ion Battery Package. *Surface Engineering*, **37**, 365-372. <https://doi.org/10.1080/02670844.2020.1742449>
- [49] 崔珊, 安成强, 郝建军. 铝及铝合金无铬钝化研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 63-69.
- [50] Shimakur, T., Sasaki, M., Yamasoe, K., *et al.* (2002) Non-Chromate Metallic Surface-Treating Agent, Method for Surface Treatment, and Treated Steel Material. US Patent No. 6475300.
- [51] Naderi, R., Fedel, M., Deflorian, F., *et al.* (2013) Synergistic Effect of Clay Nanoparticles and Cerium Component on the Corrosion Behavior of Eco-Friendly Silane Sol-Gel Layer Applied on Pure Aluminum. *Surface & Coatings Technology*, **224**, 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.005>
- [52] Lakshmi, R.V., Sampath, S. and Aruna, S.T. (2021) Silica-Alumina Based Sol-Gel Coating Containing Cerium Oxide Nanofibers as a Potent Alternative to Conversion Coating for AA2024 Alloy. *Surface & Coatings Technology*, **411**, Article ID: 127007. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127007>
- [53] Lee, K.H., Kim, B.J., Yoon, S.H., *et al.* (2009) Durability Improvement of Co-Cured Carbon/Epoxy Composite-Aluminum Laminate with Nano-Size Carbon Black at Cryogenic Temperature. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **23**, 639-649. <https://doi.org/10.1163/156856108X379146>
- [54] Sah, S. and Gao, R.X. (2011) An Experimental Study of Contact Pressure Distribution in Panel Stamping Operations. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **55**, 121-132. <https://doi.org/10.1007/s00170-010-3050-3>
- [55] Lederer, M., Gröger, V., Khatibi, G., *et al.* (2009) Size Dependency of Mechanical Properties of High Purity Aluminium Foils. *Materials Science & Engineering A*, **527**, 590-599. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.08.016>
- [56] Mueller, K., Schoenweitz, C. and Langowski, H.C. (2012) Thin Laminate Films for Barrier Packaging Application-Influence of Down Gauging and Substrate Surface Properties on the Permeation Properties. *Packaging Technology and Science*, **25**, 137-148. <https://doi.org/10.1002/pts.966>
- [57] Ju, J., Yang, L., Hao, S., *et al.* (2017) Microstructure, Martensite Transition and Mechanical Properties Investigations of Polycrystalline Co-Ni-Al Alloys with Er Doping. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **26**, 1062-1068. <https://doi.org/10.1007/s11665-017-2542-9>
- [58] Zhang, R., Ding, D.Y., Zhang, W.L., *et al.* (2018) Al-1.5Fe-xLa Alloys for Lithium-Ion Battery Package. *Metals*, **8**, 890. <https://doi.org/10.3390/met8110890>
- [59] Wang, L.P., Cao, G.J., Zhang, J.J., *et al.* (2013) Effect of Combined RE-Ba-Sb Addition on Microstructure and Mechanical Properties of 4004 Aluminum Alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **23**, 2236-2242. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62723-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62723-5)
- [60] Zhao, H.L., Yao, D.M., Qiu, F., *et al.* (2011) High Strength and Good Ductility of Casting Al-Cu Alloy Modified by Pr_xO_y and La_xO_y. *Journal of Alloys & Compounds*, **509**, L43-L46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.059>
- [61] Ju, J., Liu, H., Shuai, L.G., *et al.* (2018) Martensite Transformation and Mechanical Properties of Polycrystalline Co-Ni-Al Alloys with Gd Doping. *Journal of Technology & Science*, **8**, 848. <https://doi.org/10.3390/met8100848>
- [62] Li, J.H., Li, Q., Zhang, F.C., *et al.* (2015) Effects Boron on Microstructure and Mechanical Properties of Zr₃Al-Based Alloys. *Materials Letters*, **153**, 70-72. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.001>
- [63] 李晓光, 杨文兵, 单易, 等. 轻合金电致塑性成形技术研究进展[J]. 模具技术, 2020(4): 56-63.
- [64] Guan, L., Tang, G.Y. and Chu, K.P. (2010) Recent Advances and Challenges in Electroplastic Manufacturing Processing

- of Metals. *Journal of Materials Research*, **25**, 1215-1224. <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0170>
- [65] Yu, M., Song, M., Kim, M., *et al.* (2019) Experimental Study on the Formability of Aluminum Pouch for Lithium Polymer Battery by Manufacturing Processes. *Journal of Mechanical Science and Technology*, **33**, 4353-4359. <https://doi.org/10.1007/s12206-019-0831-y>
- [66] Devisme, S., Haudin, J.M., Agassant, J.F., *et al.* (2010) Adhesion in Polypropylene/Aluminum Laminates Made by Extrusion Coating. *Journal of Applied Polymer Science*, **112**, 2609-2624. <https://doi.org/10.1002/app.29760>
- [67] 关玉明, 赵越, 崔佳, 等. 软包锂电池电芯封装铝塑膜外壳拉深工艺[J]. 中国机械工程, 2019, 30(8): 988-993.
- [68] Li, G., Long, X.Y., Yang, P., *et al.* (2018) Advance on Friction of Stamping Forming. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **96**, 21-38. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-1538-9>
- [69] Xiao, W.C., Wan, B.Y., Kang, Y., *et al.* (2017) Deep Drawing of Aluminum Alloy 7075 Using Hot Stamping. *Rare Metals*, **36**, 485-493. <https://doi.org/10.1007/s12598-017-0919-4>
- [70] Guo, Z.S., Fan, Y. and Du, S.Y. (2016) Influence of Lithium Hexafluorophosphate/Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Electrolyte Soaking on Heat Seal Strength of Polyamide 6/Aluminum/Cast-polypropylene Laminates Used as Lithium-Ion Battery Packaging. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, **34**, 10-26. <https://doi.org/10.1177/8756087916686141>
- [71] 刘继福. 用于聚合物锂离子电池软包装膜的双组份聚氨酯树酯胶粘剂[P]. 中国, 102329594A. 2012-01-25.
- [72] Torr -palau, A.M., Fern ndez-garc a, J.C., Orgil s-barcel , A.C., *et al.* (2001) Characterization of Polyurethanes Containing Different Silicas. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **21**, 1-9. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(00\)00021-X](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(00)00021-X)
- [73] Liang, C.S., Lv, Z.F., Bo, Y., *et al.* (2015) Effect of Modified Polypropylene on the Interfacial Bonding of Polymer-Aluminum Laminated Films. *Materials & Design*, **81**, 141-148. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.021>
- [74] Shen, C.Y. and Xv, S.A. (2019) Effect of Co-Monomer on the Adhesive Performance of PP-g-MAH between Cast Polypropylene Film and Aluminum Foil. *Materials Research Express*, **7**, Article ID: 015316. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6258>
- [75] 徐世爱, 夏飞, 梁昌盛, 等. 一种锂电池软包装用环氧粘合剂和锂电池软包装材料[P]. 中国, 102703010A. 2012-10-03.
- [76] 吕尚书. 软包锂离子电池铝塑膜的热封性能研究[J]. 功能材料, 2019, 50(7): 7115-7119.
- [77] 秦楠, 周正发, 谢文汇, 等. 锂离子电池软包装用 CPP 薄膜热封特性的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(11): 4-6.
- [78] Guo, Z.S. and Fan, Y. (2016) Heat Seal Properties of Polymer-Aluminum-Polymer Composite Films for Application in Pouch Lithium-Ion Battery. *RSC Advances*, **6**, 8971-8979. <https://doi.org/10.1039/C5RA27097A>
- [79] Jang, J.H. and Ahn, S.H. (2017) Numerical and Experimental Analysis of Heat Sealing of Multi-Layered Laminate Films Used in Lithium Polymer Battery Packaging. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, **33**, 142-167. <https://doi.org/10.1177/8756087916647092>
- [80] 张微. 新能源汽车电池技术发展瓶颈分析及对策研究[J]. 金属功能材料, 2021, 28(1): 78-84.
- [81] 崔海星, 马晨. 锂离子电池用铝塑膜典型企业专利分析[J]. 电池, 2019, 49(6): 528-531.