



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110034263 A

(43)申请公布日 2019.07.19

(21)申请号 201910246861.0

(22)申请日 2019.03.29

(71)申请人 欣旺达电动汽车电池有限公司
地址 518107 广东省深圳市光明新区公明
街道塘家南十八号路欣旺达工业园

(72)发明人 程忠 陈辉 林峰 张耀

(51) Int. Cl.

H01M 2/18(2006.01)

H01M 2/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种表面具有凹凸纹的隔膜及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种表面具有凹凸纹的隔膜及其制备方法,包括隔膜基材和凹凸纹路,所述凹凸纹路均匀分布于所述隔膜基材表面,凹凸纹的设计能够增加隔膜在正负极极片之间的阻隔作用,减少正负极短路的机率,能增加隔膜的比表面积,增加了电解液的浸润性;且凹点和凸点之间的在热压条件下可以压缩,能将空间进行收缩和释放,既能够保持电池本体的厚度又为极片的膨胀提供了可反弹的空间,降低了电芯变形的风险;相较于现有技术来说,采用本设计方案,不需要在隔膜表面涂覆功能性材料,制备工艺简单,降低了成本。



1. 一种表面具有凹凸纹的隔膜,包括隔膜基材和凹凸纹路,所述凹凸纹路均匀分布于所述隔膜基材表面。

2. 如权利要求1所述的一种表面具有凹凸纹的隔膜,其特征在于,所述凹凸纹路中凹点与凸点之间的高低间距为10-50 μm 。

3. 如权利要求1所述的一种表面具有凹凸纹的隔膜,其特征在于,所述凹凸纹路中两相邻凹点和凸点之间的间距为10-1000 μm 。

4. 如权利要求1所述的一种表面具有凹凸纹的隔膜,其特征在于,所述隔膜基材包括聚乙烯多孔膜、聚丙烯系多孔膜、无纺布多孔膜、聚酰亚胺膜中的一种或多种组合。

5. 如权利要求1所述的一种表面具有凹凸纹的隔膜,其特征在于,所述隔膜基材的初始厚度为9-30 μm 。

6. 一种表面具有凹凸纹的隔膜的制备方法,其特征在于,包括首先将隔膜基材通过牵引组件置于凹凸压辊机构中,所述凹凸压辊机构包括上辊轮和下辊轮,然后设置凹凸压辊机构的参数,再使所述上下辊轮共同动作辊压出凹凸纹路,从而得到表面具备凹凸纹路的隔离膜。

7. 如权利要求6所述的一种表面具有凹凸纹的隔膜的制备方法,其特征在于,所述凹凸压辊机构的参数分别为,上辊轮的压力值为0.01-0.1Mpa,上下辊轮的凸点间隙为10-50 μm ,热压温度为45 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$,隔膜走带速度为10-40m/min。

一种表面具有凹凸纹的隔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池技术领域,特别涉及一种隔膜,更具体的说是一种表面具有凹凸纹的隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 隔膜是锂离子电池的重要组成部分,是支撑锂离子电池完成充放电化学过程的重要构件。电池种类不同,采用的隔膜也不同,对于卷绕式电池来说,在卷绕过程中,能否精准的控制卷绕张力直接影响着电池卷芯的厚度及形变,若卷绕速度过快,张力施加到隔膜的力度越大,容易导致电芯发生扭曲变形;若张力过小,容易导致卷芯的极片抽芯,极片发生错位。为了改善电池在加工过程中及充放电循环过程中的形变问题,通常是在隔膜表面涂覆具备高粘结性的高分子涂层,将正负极极片紧密粘结在一起,使极片与隔膜之间的粘结力大于极片膨胀力,然而上述方法,既增加了隔离膜的生产成本,也会影响到电池的内阻及循环性能。

发明内容

[0003] 为了解决上述问题,本发明提供一种表面具有凹凸纹的隔膜,包括隔膜基材和凹凸纹路,所述凹凸纹路均匀分布于所述隔膜基材表面;

作为本发明的进一步改进,所述凹凸纹路中凹点与凸点之间的高低间距为10-50 μm ;

作为本发明的进一步改进,所述凹凸纹路中两相邻凹点和凸点之间的间距为10-1000 μm ;

作为本发明的进一步改进,所述隔膜基材包括聚乙烯多孔膜、聚丙烯系多孔膜、无纺布多孔膜、聚酰亚胺膜中的一种或多种组合;

作为本发明的进一步改进,所述隔膜基材的初始厚度为9-30 μm 。

[0004] 一种表面具有凹凸纹的隔膜的制备方法,包括首先将隔膜基材通过牵引组件置于凹凸压辊机构中,所述凹凸压辊机构包括上辊轮和下辊轮,然后设置凹凸压辊机构的参数,再使所述上下辊轮共同动作辊压出凹凸纹路,从而得到表面具备凹凸纹路的隔离膜;

进一步的,所述凹凸压辊机构的参数分别为,上辊轮的压力值为0.01-0.1Mpa,上下辊轮的凸点间隙为10-50 μm ,热压温度为45 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$,隔膜走带速度为10-40m/min。

[0005] 有益效果

本发明主要是在所述隔膜基材上辊压出凹凸纹路,有如下好处:

- 1、能够增加隔膜在正负极极片之间的阻隔作用,减少正负极短路的机率,
- 2、能增加隔膜的比表面积,增加了电解液的浸润性;
- 3、凹点和凸点之间的在热压条件下可以被压缩,能将空间进行收缩和释放,既能够保持电池本体的厚度又为极片的膨胀提供了可反弹的空间,降低了电芯变形的风险;
- 4、相较于现有技术来说,采用本设计方案,不需要在隔膜表面涂覆功能性材料,简化了制备工艺,节约了成本。

附图说明

[0006] 图1为本发明表面具有凹凸纹的隔膜的横截面示意图

图2为本发明表面具有凹凸纹的隔膜的俯视图

图3为本发明表面具有凹凸纹的隔膜辊压过程示意图。

具体实施方式

[0007] 如图1和图2所示,本发明提供一种表面具有凹凸纹的隔膜,包括隔膜基材1,所述隔膜基材1表面还包括均匀分布的凹凸纹路2;

进一步的,所述凹凸纹路2是利用凹凸压辊机构3辊压而成;如图3所示,包括首先将隔膜基材通过牵引组件置于凹凸压辊机构中,所述凹凸压辊机构包括上辊轮和下辊轮,然后设置凹凸压辊机构的参数,再使所述上下辊轮共同动作辊压出凹凸纹路,从而得到从而得到表面具备凹凸纹路的隔离膜;

优选的,上辊轮31的压力为0.001-0.1Mpa;在本实施例中,所述上辊轮31的压力为0.001Mpa;

优选的,所述凹凸压辊机构3辊压时温度为45~100℃;在本实施例中为45℃;

优选的,所述凹凸压辊机构3的走带速度为10-40m/min;在本实施例中走带速度为40m/min;

进一步的,所述凹凸纹路2包括凹点21和凸点22,其中凹点21与凸点22之间的高低间距为10-50μm;优选的,在本实施例中凹点21与凸点22之间的高低间距为10μm;

进一步的,所述凹凸纹路2中两相邻凹点21和凸点22之间的间距为10-1000μm;优选的,在本实施例中两相邻凹点21和凸点22之间的间距为10μm;

进一步的,所述隔膜基材1包括聚乙烯多孔膜、聚丙烯系多孔膜、无纺布多孔膜、聚酰亚胺膜中的一种或多种组合;

进一步的,所述隔膜基材1的初始厚度为9-30μm,在本实施例中优选为9μm。

[0008] 实施例1

正极片的制备:

将镍钴锰酸锂,导电剂,粘结剂三种物质的干粉按质量比例93:4:3进行预搅拌。测得浆料的粘度在3000-6000mPa.即可出料,然后对浆料在铝箔上涂布烘干,辊压,分切,制作正极片。

[0009] 负极片的制备:

将石墨,导电剂,增稠剂、粘结剂四种物质的干粉按质量比例94:3:1:2进行搅拌。测得浆料的粘度在2000-4000mPa.即可出料,,然后对浆料在铜箔上涂布烘干,辊压,分切,制作负极片。

[0010] 本发明涂层隔膜的制备:

将9um聚乙烯隔膜通过牵引组件置于凹凸压辊机构中,调节上压轮压力参数为0.001MPa,上压辊轮的凸点间隙为10um,热压温度为45℃,隔膜走带速度为10m/min。得到表面具备凹凸纹路的隔离膜,表面凸点间距为10um,凹凸厚度间距为10um,隔膜压辊后厚度偏差为1um。

[0011] 电解液的制备:

将六氟磷酸锂溶解于由质量比为1:2:1的EC,DMC,EMC组成的混合溶剂中,得到电解液。

[0012] 锂电池的制备:

将上述正极片,隔膜,和负极片卷绕成电芯,隔膜位于相邻的正极片与负极片之间。在预留的铝箔和铜箔分别焊接铝极耳和镍极耳,作为充放电的外部接口,然后将电芯置于铝塑膜包装袋中,热压,烘烤,注入电解液,经封装,化成,分容等工序,制成锂离子电池。其电池尺寸为:厚度4.0mm,宽度6.0,长度148mm,容量2.0Ah,充放电电压范围2.8-4.1V。

[0013] 实施例2

与实施例1不同的是将20um聚乙烯隔膜通过牵引组件置于凹凸压辊机构中,调节上压轮压力参数为0.001MPa,上压辊轮的凸点间隙为10um,热压温度为45℃,隔膜走带速度为10m/min。得到表面具备凹凸纹路的隔离膜,表面凸点间距为10um,凹凸厚度间距为10um,隔膜压辊后厚度偏差为1um。

[0014] 其余同实施例1。

[0015] 实施例3

与实施例1不同的是将25um聚乙烯隔膜通过牵引组件置于凹凸压辊机构中,调节上压轮压力参数为0.01MPa,上压辊轮的凸点间隙为100um,热压温度为55℃,隔膜走带速度为20m/min。得到表面具备凹凸纹路的隔离膜,表面凸点间距为100um,凹凸厚度间距为28um,隔膜压辊后厚度偏差为25um。

[0016] 其余同实施例1。

[0017] 实施例4

与实施例1不同的是将25um聚丙烯隔膜通过牵引组件置于凹凸压辊机构中,调节上压轮压力参数为0.02MPa,上压辊轮的凸点间隙为200um,热压温度为65℃,隔膜走带速度为20m/min。得到表面具备凹凸纹路的隔离膜,表面凸点间距为200um,凹凸厚度间距为30um,隔膜压辊后厚度偏差为5um。

[0018] 其余同实施例1。

[0019] 实施例5

与实施例1不同的是将12um聚乙烯隔膜通过牵引组件置于凹凸压辊机构中,调节上压轮压力参数为0.02MPa,上压辊轮的凸点间隙为300um,热压温度为65℃,隔膜走带速度为20m/min。得到表面具备凹凸纹路的隔离膜,表面凸点间距为30um,凹凸厚度间距为17um,隔膜压辊后厚度偏差为5um。

[0020] 其余同实施例1。

[0021] 实施例6

与实施例1不同的是将25umPET无纺布隔膜通过牵引组件置于凹凸压辊机构中,调节上压轮压力参数为0.03MPa,上压辊轮的凸点间隙为500um,热压温度为70℃,隔膜走带速度为30m/min。得到表面具备凹凸纹路的隔离膜,表面凸点间距为500um,凹凸厚度间距为31um,隔膜压辊后厚度偏差为6um。

[0022] 其余同实施例1。

[0023] 实施例7

与实施例1不同的是将25umPET无纺布隔膜通过牵引组件置于凹凸压辊机构中,调节上压轮压力参数为0.03MPa,上压辊轮的凸点间隙为500um,热压温度为80℃,隔膜走带速度为

30m/min。得到表面具备凹凸纹路的隔离膜，表面凸点间距为500um，凹凸厚度间距为32um，隔膜压辊后厚度偏差为7um。

[0024] 实施例8

与实施例1不同的是将25um聚乙烯隔膜通过牵引组件置于凹凸压辊机构中，调节上压轮压力参数为0.04MPa，上压辊轮的凸点间隙为1000um，热压温度为90℃，隔膜走带速度为40m/min。得到表面具备凹凸纹路的隔离膜，表面凸点间距为1000um，凹凸厚度间距为35um，隔膜压辊后厚度偏差为10um。

[0025] 实施例9

与实施例1不同的是将30um聚酰亚胺隔膜通过牵引组件置于凹凸压辊机构中，调节上压轮压力参数为0.05MPa，上压辊轮的凸点间隙为600um，热压温度为100℃，隔膜走带速度为40m/min。得到表面具备凹凸纹路的隔离膜，表面凸点间距为600um，凹凸厚度间距为42um，隔膜压辊后厚度偏差为12um。

[0026] 实施例10

与实施例1不同的是将30um聚酰亚胺隔膜通过牵引组件置于凹凸压辊机构中，调节上压轮压力参数为0.1MPa，上压辊轮的凸点间隙为700um，热压温度为100℃，隔膜走带速度为40m/min。得到表面具备凹凸纹路的隔离膜，表面凸点间距为700um，凹凸厚度间距为50um，隔膜压辊后厚度偏差为20um。

[0027] 其余同实施例1。

[0028] 对比例

与实施例1不同的是隔膜组件的差异：将无任何表面处理的25um聚乙烯隔膜进行锂离子电池制作。其余同实施例1。

[0029] 实施例1~10及对比组锂离子电池隔离膜制备参数示于表1。

[0030] 表1：实施例与对比组隔膜涂层的制备参数：

组别	表面凸点间距um	压力MPa	温度℃	走带速度m/min	隔离膜材质	隔膜厚度um	隔膜波浪厚度um	表面凸点间距um	压辊后厚度偏差um
实施例1	10	0.001	45	10	聚乙烯	9	10	10	1
实施例2	10	0.001	45	10	聚乙烯	20	21	10	1
实施例3	100	0.01	55	20	聚乙烯	25	28	100	3
实施例4	200	0.02	65	20	聚丙烯	25	30	200	5
实施例5	300	0.02	65	20	聚乙烯	12	17	300	5
实施例6	500	0.03	70	30	PET无纺布	25	31	500	6

实施例7	500	0.03	80	30	PET无纺布	25	32	500	7
实施例8	1000	0.04	90	40	聚乙烯	25	35	1000	10
实施例9	600	0.05	100	40	聚酰亚胺	30	42	600	12
实施例10	700	0.1	100	40	聚酰亚胺	30	50	700	20
对比组					聚乙烯	25			0

从表1中实施例1,2,3,5,8中可以看出,在同样采用隔离膜基材为聚乙烯的前提下,随着上压辊轮的压力及温度的上升,隔离膜压辊后的厚度偏差也随之偏大,这是因为上压辊轮的压力增加,对隔膜向下的拉伸程度会增大,聚乙烯基材具有一定的延伸率,在合适的压力下并不会破坏基材的孔隙结构,聚乙烯的变形属于塑性形变,压辊后的凹凸纹路不会产生弹性形变,导致凹凸纹路恢复。从隔离膜走带速度的调整上看,随着走带速度的提升并不会对压辊后的厚度偏差有明显变化,但是走带速度的提升会增加隔膜制备的效率。

[0031] 将实施例1~10和对比组的隔膜进行透气性测试、热收缩性能测试、穿刺性能测试、拉伸强度测试。其中,热收缩测试时将隔膜放入100℃的烤箱红开1h,测试MD方向的热收缩率;所得结果如表2。

[0032] 表2:实施例1-10与对比组隔膜的性能测试

组别	透气值s/100mL	热收缩%	穿刺强度gf	拉伸强度MPa
实施例1	181	2.0	431	180
实施例2	279	1.1	510	220
实施例3	320	0.9	522	235
实施例4	300	0.9	453	190
实施例5	200	0.8	469	200
实施例6	50	0.5	225	89
实施例7	52	0.5	231	90
实施例8	325	0.8	543	230
实施例9	21	0.1	387	75
实施例10	25	0.1	385	78
对比组	315	0.8	530	231

由表2可以看出,在实施例3和实施例8与对比组的隔膜性能测试,其隔离膜的透气性能,热收缩,穿刺强度及拉伸强度在经过凹凸纹路加工后与对比组未进行加工的隔膜并无显著差异,说明选择的压辊参数能够满足隔离膜的性能;同时,在实施例6和实施例7均选用PET无纺布隔离膜基材在压辊压力相同的情况下,温度的升高,将会增加凹凸波浪厚度,增加了压辊后的厚度偏差;实施例9和实施例10选用的聚酰亚胺隔离膜在压辊温度相同条件下,改变上压辊轮的压力将会增加凹凸波浪厚度,增加了压辊后的厚度偏差将显著增大。

[0033] 实施例1-10和对比组制得的锂离子电池的性能测试

通过以下方法对各实施例和对比例中的制得的锂离子电池进行如下循环寿命性能及电池厚度膨胀率测试,并将测试结果列于表3。

[0034] 循环容量保持率及厚度膨胀测试:将锂离子电池在室温下采用0.5C的倍率充电,0.5C的倍率放电,依次进行1000个循环,每个循环测试0.5C倍率下的电池容量,并与循环前电池室温下的0.5C容量进行比较,计算循环后的容量保持率。

[0035] 容量保持率 = (1000次循环后0.5C倍率下的容量/循环前电池室温下的容量) × 100%。

[0036] 厚度膨胀率 = (1000次循环后满充的厚度/循环前电池满充的厚度) × 100%。

[0037] 表3、实施例1-10及对比较组的锂离子电池测试结果

组别	压辊后厚度偏差um	循环次数	循环容量保持率%	电芯厚度膨胀率%
实施例1	1	600	76	大于20%(变形)
实施例2	1	600	78	大于20%(变形)
实施例3	3	800	80	15%(变形)
实施例4	5	800	80	15%(变形)
实施例5	5	800	81	15%(变形)
实施例6	6	1000	83	12%(变形)
实施例7	7	1000	85	10%
实施例8	10	1000	88	8%
实施例9	12	1000	86	6%
实施例10	20	1000	81	8%
对比组	0	600	75	大于20%(变形)

从表3的结果可以看出:

实施例1,2和对比较组的压辊后的厚度偏差为1um,在长期充放电循环过程中,由于正负极极片的结构变化导致极片产生膨胀,这3个实验组正负极极片与隔离膜之间无充裕的空间来缓解极片的膨胀,导致电池在600周前循环就发生了大于20%的形变,形变后的电池正负极极片与隔膜的接触界面继续恶化,产生了析锂,可逆容量的损失,循环容量保持率提前衰减至小于80%,不满足客户对电池循环寿命的要求。

[0038] 实施例3-6中在对隔离膜基材进行了压辊工艺参数进行了调整,增加了隔离膜压辊后的厚度偏差,循环容量保持率有提升,这是因为压根后厚度偏差应对正负极极片的膨胀是随着循环次数增加要求不一样,后期的循环膨胀幅度增加,使得需要的厚度偏差更大。当凹凸纹路的厚度偏差不足以应对600次循环的正负极极片时,电池发生形变的风险将增加。

[0039] 实施例7-9中,隔离膜压辊后的厚度波动增加到7-12um,所对应的电池循环寿命能力显著提升,而且电池的厚度变化小于10%,不发生变形,可以满足客户的要求。足够的压辊厚度偏差可以在正负极极片之间产生富余的空间来应对电池在1000次循环的极片膨胀,同时也增加了隔离膜与电解液的接触比表面积,优化了电极之间的接触界面,使得循环后容量保持率有所提升。实施例10中档隔离膜基材压辊后的厚度偏差达到20um时,隔离膜与极片之间的空间过于充足,可能会导致正负极极片的界面间距增加,影响了锂离子在电解液中的传递效率,循环周期增加会增大电池的极化,从而对电池的循环容量保持率有所下降。

[0040] 综上所述,本发明将隔离膜基材经过压辊机构在表面形成凹凸纹路的隔膜,经过加工后的凹凸纹路隔膜在透气性能,热收缩,机械强度等性能方面无明显恶化。由于表面具备凹凸纹路的隔离膜基材在电池内部极片之间可以产生可膨胀的空间,多长期循环的电池的变形及保留保持率有明显的改善,从而也降低了因电池变形所导致的安全风险。

[0041] 以上所述仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明专利保护范围内。



图1



图2

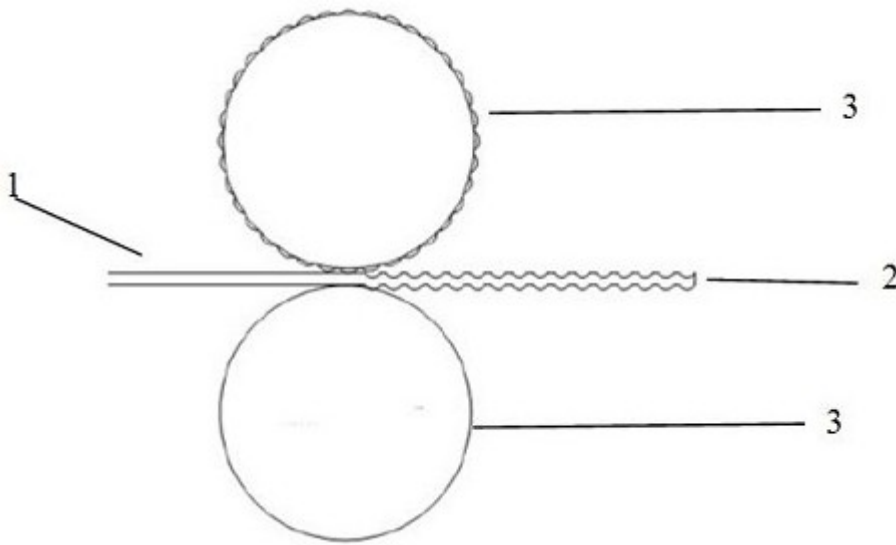


图3