



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113258211 A

(43) 申请公布日 2021.08.13

(21) 申请号 202110522198.X

(22) 申请日 2021.05.13

(71) 申请人 江苏厚生新能源科技有限公司

地址 213213 江苏省常州市金坛区华业路
111号

(72) 发明人 张立斌 翁星星 陈朝晖

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 常亮

(51) Int. Cl.

H01M 50/417 (2021.01)

H01M 50/46 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高储液率涂覆隔膜及其制备方法以及应用

(57) 摘要

本发明提供了一种高储液率涂覆隔膜,包括基膜和复合于基膜表面的涂层:所述涂层由含有耐压颗粒的粘结剂制备而成,所述耐压颗粒包括聚丙烯酸酯类粘结剂、PVDF、SBR、芳纶、聚丙烯腈、聚丙烯酸中一种或多种;所述耐压颗粒的粒径为 $0.2\sim 10\mu\text{m}$;所述涂层的压缩比为 $0.4\sim 0.99$ 。本发明通过特殊的涂层设计获得较高的涂层压缩比,在保持隔膜与极片粘接力的同时,大幅提高隔膜的储液率,以提高电池的电性能。

1. 一种高储液率涂覆隔膜,其特征在于,包括基膜和复合于基膜表面的涂层:
所述涂层由含有耐压颗粒的粘结剂制备而成,所述耐压颗粒包括聚丙烯酸酯类粘结剂、PVDF、SBR、芳纶、聚丙烯腈、聚丙烯酸、PMMA中一种或多种;
所述耐压颗粒的粒径为 $0.2\sim 10\mu\text{m}$;
所述涂层的压缩比为 $0.4\sim 0.99$ 。
2. 根据权利要求1所述的高储液率涂覆隔膜,其特征在于,所述涂层由含有耐压颗粒和普通颗粒的粘结剂制备而成,所述普通颗粒选自有机粘结剂颗粒和无机颗粒中的一种或多种,所述普通颗粒的粒径小于耐压颗粒。
3. 根据权利要求2所述的高储液率涂覆隔膜,其特征在于,所述有机粘结剂颗粒选自聚丙烯酸酯类粘结剂、PVDF、SBR、芳纶、聚丙烯腈、聚丙烯酸中一种或多种,无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氢氧化镁、勃姆石中一种或多种。
4. 根据权利要求2所述的高储液率涂覆隔膜,其特征在于,所述耐压颗粒与普通颗粒的质量比为 $(0.03\sim 2.0):1$ 。
5. 根据权利要求1所述的高储液率涂覆隔膜,其特征在于,所述涂层的厚度为 $0.2\sim 10\mu\text{m}$,所述涂层与基膜的厚度比为 $(0.01\sim 1.2):1$ 。
6. 根据权利要求1所述的高储液率涂覆隔膜,其特征在于,所述涂层在基膜表面的覆盖率为 $20\%\sim 100\%$,所述涂层的形貌为面状、点状、方形、多边形或不规则图形;
所述涂层复合于基膜的一面或两面;
所述涂层复合于基膜的方法为微凹涂布、浸涂、喷涂或网辊压涂。
7. 根据权利要求1所述的高储液率涂覆隔膜,其特征在于,所述涂层的透气度在 $1.5\sim 30\text{s}/\mu\text{m}$,涂层密度在 $0.15\sim 2.0\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$ 。
8. 根据权利要求1所述的高储液率涂覆隔膜,其特征在于,所述基膜选自有机材料隔膜或有机材料隔膜与陶瓷材料的复合隔膜,所述有机材料隔膜选自聚丙烯隔膜、聚乙烯隔膜、聚酰亚胺隔膜或无纺布隔膜。
9. 一种锂离子电池,其特征在于,包括权利要求1~8任意一项所述的高储液率涂覆隔膜。

一种高储液率涂覆隔膜及其制备方法以及应用

技术领域

[0001] 本发明属于新能源技术领域,具体涉及一种高储液率涂覆隔膜及其制备方法以及应用。

背景技术

[0002] 新能源行业发展迅速,锂电池作为新能源的重要载体,应用也越发广泛,其性能及安全性也愈发引起人们的重视。锂电池在充放电过程中,体积会随充放电而周期性膨胀、收缩,极片和隔膜的之间容易产生缝隙,这些缝隙处有着较高的析锂风险,降低电池的循环寿命,因此行业内多采用在隔膜表面涂覆粘结剂涂层,以增加隔膜与极片的粘接力,减少体积变化对电池性能的负面影响。

[0003] 行业内采用的粘结剂涂层主要成分包括PVDF、SBR、聚丙烯腈等粘结剂的一种或多种,涂层形貌也有很多种,比如全覆盖涂层、点状涂层等,但大多集在隔膜与极片的粘接力,而忽视粘结剂涂层增加对电池储液率的影响,而较低的电解液会增加电池内阻,从而大幅降低电池的电性能。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种高储液率涂覆隔膜及其制备方法以及应用,本发明通过特殊的涂层设计获得较高的涂层压缩比,在保持隔膜与极片粘接力的同时,大幅提高隔膜的储液率,以提高电池的电性能。

[0005] 本发明提供了一种高储液率涂覆隔膜,包括基膜和复合于基膜表面的涂层:

[0006] 所述涂层由含有耐压颗粒的粘结剂制备而成,所述耐压颗粒包括聚丙烯酸酯类粘结剂、PVDF、SBR、芳纶、聚丙烯腈、聚丙烯酸、PMMA中一种或多种;

[0007] 所述耐压颗粒的粒径为 $0.2\sim 10\mu\text{m}$;

[0008] 所述涂层的压缩比为 $0.4\sim 0.99$ 。

[0009] 优选的,所述涂层由含有耐压颗粒和普通颗粒的粘结剂制备而成,所述普通颗粒选自有机粘结剂颗粒和无机颗粒中的一种或多种,所述普通颗粒的粒径小于耐压颗粒。

[0010] 优选的,所述有机粘结剂颗粒选自聚丙烯酸酯类粘结剂、PVDF、SBR、芳纶、聚丙烯腈、聚丙烯酸中一种或多种,无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氢氧化镁、勃姆石中一种或多种。

[0011] 优选的,所述耐压颗粒与普通颗粒的质量比为 $(0.03\sim 2.0):1$ 。

[0012] 优选的,所述涂层的厚度为 $0.2\sim 10\mu\text{m}$,所述涂层与基膜的厚度比为 $(0.01\sim 1.2):1$ 。

[0013] 优选的,所述涂层在基膜表面的覆盖率为 $20\%\sim 100\%$,所述涂层的形貌为面状、点状、方形、多边形或不规则图形;

[0014] 所述涂层复合于基膜的一面或两面;

[0015] 所述涂层复合于基膜的方法为微凹涂布、浸涂、喷涂或网辊压涂。

[0016] 优选的,所述涂层的透气度在 $1.5\sim 30\text{s}/\mu\text{m}$,涂层密度在 $0.15\sim 2.0\text{g}/\text{m}^2/\mu\text{m}$ 。

[0017] 优选的,所述基膜选自有机材料隔膜或有机材料隔膜与陶瓷材料的复合隔膜,所述有机材料隔膜选自聚丙烯隔膜、聚乙烯隔膜、聚酰亚胺隔膜或无纺布隔膜。

[0018] 本发明还提供了一种锂离子电池,包括上述高储液率涂覆隔膜。

[0019] 与现有技术相比,本发明提供了一种高储液率涂覆隔膜,包括基膜和复合于基膜表面的涂层:所述涂层由含有耐压颗粒的粘结剂制备而成,所述耐压颗粒包括聚丙烯酸酯类粘结剂、PVDF、SBR、芳纶、聚丙烯腈、聚丙烯酸中一种或多种;所述耐压颗粒的粒径为 $0.2\sim 10\mu\text{m}$;所述涂层的压缩比为 $0.4\sim 0.99$ 。本发明通过特殊的涂层设计获得较高的涂层压缩比,在保持隔膜与极片粘接力的同时,大幅提高隔膜的储液率,以提高电池的电性能。

附图说明

[0020] 图1为本发明提供的高储液率涂覆隔膜的结构示意图;

[0021] 图2为本发明提供的高储液率涂覆隔膜与极片复合热压之前的状态示意图;

[0022] 图3为本发明提供的高储液率涂覆隔膜与极片复合热压之后的状态示意图。

具体实施方式

[0023] 本发明提供了一种高储液率涂覆隔膜,包括基膜和复合于基膜表面的涂层:

[0024] 所述涂层由含有耐压颗粒的粘结剂制备而成,所述耐压颗粒包括聚丙烯酸酯类粘结剂、PVDF、SBR、芳纶、聚丙烯腈、聚丙烯酸、PMMA中一种或多种;

[0025] 所述耐压颗粒的粒径为 $0.2\sim 10\mu\text{m}$;

[0026] 所述涂层的压缩比为 $0.4\sim 0.99$ 。

[0027] 本发明提供的高储液率涂覆隔膜包括基膜,所述基膜选自有机材料隔膜或有机材料隔膜与陶瓷材料的复合隔膜,所述有机材料隔膜选自聚丙烯隔膜、聚乙烯隔膜、聚酰亚胺隔膜或无纺布隔膜。

[0028] 本发明提供的高储液率涂覆隔膜还包括复合于基膜表面的涂层,其中,所述涂层由含有耐压颗粒的粘结剂制备而成,所述耐压颗粒包括聚丙烯酸酯类粘结剂、PVDF、SBR、芳纶、聚丙烯腈、聚丙烯酸、PMMA中一种或多种;

[0029] 所述耐压颗粒的粒径为 $0.2\sim 10\mu\text{m}$,优选为 $0.2、0.5、1、3、5、7、9、10$,或 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 之间的任意值;

[0030] 在本发明的一些具体实施方式中,所述涂层中还包括普通颗粒,即所述涂层由含有耐压颗粒和普通颗粒的粘结剂制备而成,所述普通颗粒选自有机粘结剂颗粒和无机颗粒中的一种或多种,所述普通颗粒的粒径小于耐压颗粒。

[0031] 其中,所述有机粘结剂颗粒选自聚丙烯酸酯类粘结剂、PVDF、SBR、芳纶、聚丙烯腈、聚丙烯酸中一种或多种,无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氢氧化镁、勃姆石中一种或多种。

[0032] 在本发明中,所述涂层中的普通颗粒可以用于提高隔膜的其他性能,例如,所述普通颗粒为陶瓷颗粒时可以提高隔膜的耐热性,这也有利于提高电池的安全性。

[0033] 当所述涂层中还有耐压颗粒和普通颗粒时,所述耐压颗粒与普通颗粒的质量比为 $(0.03\sim 2.0):1$,优选为 $0.03:1、0.05:1、0.1:1、0.5:1、1.0:1、1.5:1、2.0:1$,或 $(0.03\sim 2.0):1$ 之间的任意值。

[0034] 本发明提供的高储液率涂覆隔膜的涂层的厚度为0.2~10 μm ,优选为0.2、0.5、1、3、5、7、9、10,或0.2~10 μm 之间的任意值,所述涂层与基膜的厚度比为(0.01~1.2):1,优选为0.01:1、0.05:1、0.1:1、0.3:1、0.5:1、0.7:1、0.9:1、1.2:1,或(0.01~1.2):1之间的任意值。

[0035] 参见图1,图1为本发明提供的高储液率涂覆隔膜的结构示意图。

[0036] 所述涂层的压缩比为0.4~0.99。所述涂层的压缩比为涂覆隔膜与极片在90 $^{\circ}\text{C}$,2MPa,120s条件下热压完成后,压缩后涂层厚度与压缩前涂层厚度之比。

[0037] 参见图2和图3,图2为本发明提供的高储液率涂覆隔膜与极片复合热压之前的状态示意图,图3为本发明提供的高储液率涂覆隔膜与极片复合热压之后的状态示意图。

[0038] 由图2和图3可知,涂层中的耐压颗粒有效支撑起基膜和极片之间的空间,为涂层提供较高的涂层压缩比。储液率与涂层压缩比成正比,因此较高的涂层压缩比为电解液提供足够的存储空间,也为涂覆隔膜提供较高的储液率。并且耐压颗粒变形小,对基膜的透气影响小,能够有效减小锂离子通过的阻力。在本发明中,所述储液率为涂覆隔膜中储存电解液的体积与涂覆隔膜所占总体积之比。

[0039] 在本发明中,所述涂层的透气度为1.5~30s/ μm ,优选为1.5、3、5、10、15、20、25、30,或1.5~30s/ μm 之间的任意值,在本发明中,所述透气度依据GB/T36363-2018进行测量。

[0040] 在本发明中,所述涂层的密度为0.15~2.0g/ $\text{m}^2/\mu\text{m}$,优选为0.15、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.5,或0.15~1.5g/ $\text{m}^2/\mu\text{m}$ 之间的任意值。

[0041] 所述涂层在基膜表面的覆盖率为20%~100%,所述涂层的形貌可以为面状、点状、方形、多边形或不规则图形。在本发明中,所述覆盖率为俯视涂层,涂层面积与隔膜总面积之比。

[0042] 在本发明中,所述涂层可以复合于基膜的一面或两面。

[0043] 本发明对涂层复合于基膜表面的方法并没有特殊限制,可以为微凹涂布、浸涂、喷涂或网辊压涂。

[0044] 具体的,首先配置涂敷液,即将耐压颗粒、普通颗粒以及助剂分散于超纯水中,得到涂敷液。

[0045] 其中,所述助剂选自羧甲基纤维素钠、羧乙基纤维素钠、聚丙烯酸铵盐、聚醚有机硅共聚物、聚醚改性聚二甲基硅氧烷。

[0046] 所述涂敷液中耐压颗粒的浓度为1wt%~30wt%、普通颗粒的浓度为0wt%~40wt%,助剂的浓度为1wt%~12wt%。

[0047] 得到涂敷液后,将所述涂敷液涂布于基膜上,干燥后,得到高储液率涂覆隔膜。

[0048] 本发明通过特殊的涂层设计获得较高的涂层压缩比,在保持隔膜与极片粘接力的同时,大幅提高隔膜的储液率,以提高电池的电性能。

[0049] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的高储液率涂覆隔膜及其制备方法以及应用进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0050] 实施例1

[0051] 1、制备涂敷液;

[0052] 选用15g的粒径3 μm 的聚偏氟乙烯颗粒作为耐压颗粒,在85g的超纯水中均匀分散,得到涂敷液;

[0053] 2、制备涂覆隔膜

[0054] 将涂敷液采用微凹版辊涂布方式涂布于 $9\mu\text{m}$ 的聚乙烯基膜表面,在65摄氏度条件下干燥,得到涂敷隔膜,标记为S1。

[0055] 其中,涂层的覆盖率100%,涂层厚度 $1.5\mu\text{m}$,面密度 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0056] 实施例2

[0057] 1、制备涂敷液;

[0058] 选用15g的粒径 $3\mu\text{m}$ 的聚偏氟乙烯颗粒作为耐压颗粒,在85g的超纯水中均匀分散,得到涂敷液;

[0059] 2、制备涂覆隔膜

[0060] 将涂敷液采用微凹版辊涂布方式涂布于 $9\mu\text{m}$ 的聚乙烯基膜表面,在65摄氏度条件下干燥,得到涂敷隔膜,标记为S2。

[0061] 其中,涂层的覆盖率15%,涂层厚度 $1.5\mu\text{m}$,面密度 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0062] 实施例3

[0063] 1、制备涂敷液;

[0064] 选用3g的粒径 $3\mu\text{m}$ 的PVDF颗粒作为耐压颗粒,12g的氧化铝作为粒径 $0.8\mu\text{m}$ 的普通颗粒,在85g的超纯水中均匀分散,得到涂敷液;其中,耐压颗粒:普通颗粒的质量比=1:4;

[0065] 2、制备涂覆隔膜

[0066] 将涂敷液采用微凹版辊涂布方式涂布于 $9\mu\text{m}$ 的聚乙烯基膜表面,在65摄氏度条件下干燥,得到涂敷隔膜,标记为S3。

[0067] 其中,涂层的覆盖率100%,涂层厚度 $1.5\mu\text{m}$,面密度 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0068] 对比例1

[0069] 使用常规涂布方法制备PVDF涂覆隔膜,即选用15g的粒径 $0.3\mu\text{m}$ 的聚偏氟乙烯颗粒,在85g的超纯水中均匀分散,得到涂敷液,将涂敷液采用微凹版辊涂布方式涂布于 $9\mu\text{m}$ 的聚乙烯基膜表面,在65摄氏度条件下干燥,得到涂敷隔膜,覆盖率100%,涂层厚度 $1.5\mu\text{m}$,面密度 $1.0\text{g}/\text{m}^2$,标记为S0。

[0070] 实施例4

[0071] 1、制备涂敷液;

[0072] 选用15g的粒径 $3\mu\text{m}$ 的偏氟乙烯颗粒作为耐压颗粒,在85g的超纯水中均匀分散,得到涂敷液;

[0073] 2、制备涂覆隔膜

[0074] 将涂敷液采用微凹版辊涂布方式涂布于 $9\mu\text{m}$ 的聚乙烯基膜表面,在65摄氏度条件下干燥,得到涂敷隔膜,标记为S4。

[0075] 其中,涂层的覆盖率100%,涂层厚度 $1.5\mu\text{m}$,面密度 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0076] 实施例5

[0077] 1、制备涂敷液;

[0078] 选用15g的粒径 $3\mu\text{m}$ 的偏氟乙烯颗粒作为耐压颗粒,在85g的超纯水中均匀分散,得到涂敷液;

[0079] 2、制备涂覆隔膜

[0080] 将涂敷液采用微凹版辊涂布方式涂布于 $9\mu\text{m}$ 的聚丙烯基膜表面,在65摄氏度条

件下干燥,得到涂敷隔膜,标记为S5。

[0081] 其中,涂层的覆盖率100%,涂层厚度1.5 μm ,面密度1.0g/m²。

[0082] 将上述涂敷隔膜进行性能测试,结果见表1

[0083] 表1性能测试结果

样品编号	涂层透气 s/ μm	涂层压缩比	热压剥离强度 N/m	收缩性能 (130°C/1h) %
S0	10	0.4	11	51
S1	8	0.9	12	45
S2	4	0.5	4	53
S3	9	0.7	9	3
S4	8.9	0.9	21	44
S5	9	0.85	8	40

[0086] 表1中,热压剥离强度指涂覆隔膜与极片在90°C,2MPa,120s条件下热压完成后,测试180°剥离强度。

[0087] 由表1的实验结果可知,本发明方法涂布制备的高储液率涂覆隔膜,相比常规方法制备的涂覆隔膜(S0),热压剥离强度相差不大,但具有更高的涂层压缩比,进而提供更大的电解液存储空间,提高涂覆隔膜的储液率;同时涂层透气也有所降低,能够减小锂离子通过隔膜的阻力,提高电池的电性能。

[0088] S1和S3对比,添加普通颗粒后,涂层透气稍有增加,涂层压缩比、热压剥离强度稍有降低,但收缩性能有大幅提高,且涂层压缩比相比S0也有大幅提高,电解液存储空间也相应增加。

[0089] S1和S2对比,涂层覆盖率低于20%,涂层透气降低,但涂层压缩比、热压剥离强度降低,收缩性能也无改善,电解液存储空间减少。

[0090] S1和S4相比,涂层面密度增大,涂层透气增加,涂层压缩比相差不大,热收缩性能相差不大,电解液存储空间足够的前提下,热压剥离强度增加。

[0091] S1和S5相比,在聚丙烯基膜上,涂层透气、涂层压缩比、热收缩性能相差不大,热压剥离强度稍低,但也可以保持足够的电解液存储空间。

[0092] 使用本发明方法涂布制备的高储液率涂覆隔膜,涂层覆盖率低于20%后,涂层压缩比、热压剥离强度均大幅降低,无法满足使用要求。

[0093] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

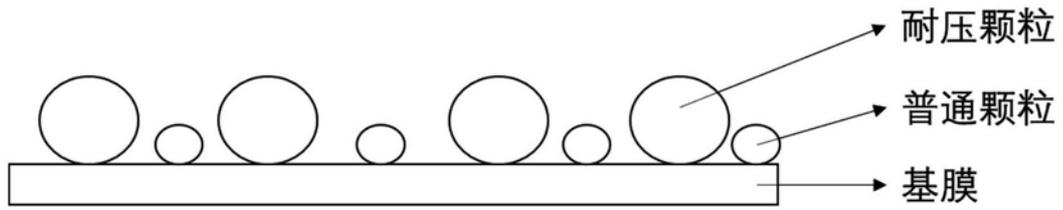


图1

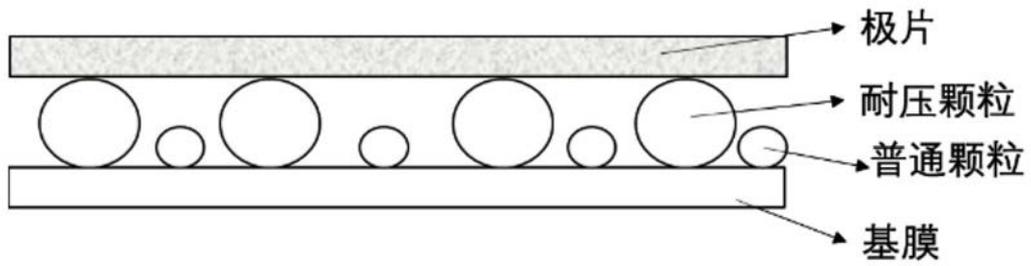


图2

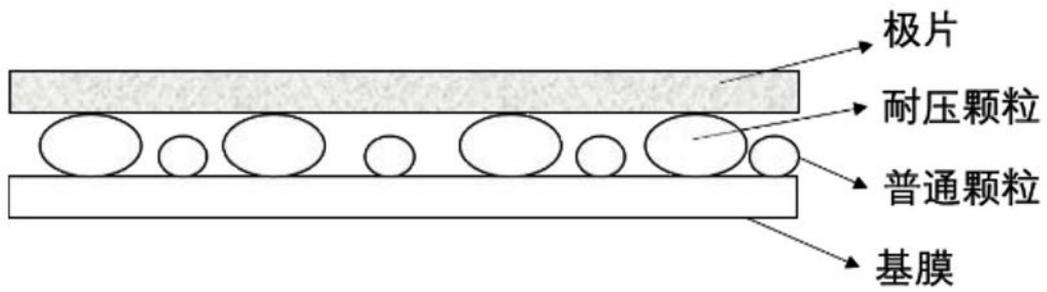


图3