



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114284642 B

(45) 授权公告日 2024.10.29

(21) 申请号 202111407755.X

(22) 申请日 2021.11.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114284642 A

(43) 申请公布日 2022.04.05

(73) 专利权人 荣盛盟固利新能源科技股份有限公司

地址 101300 北京市顺义区中关村科技园
区顺义园临空二路1号

(72) 发明人 王月娅 孙小嫚 杨道均 刘正耀
吴宁宁

(74) 专利代理机构 北京思创大成知识产权代理
有限公司 11614

专利代理师 高爽

(51) Int.Cl.

H01M 50/457 (2021.01)

H01M 50/411 (2021.01)

H01M 50/489 (2021.01)

H01M 10/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108711605 A, 2018.10.26

CN 109103397 A, 2018.12.28

CN 111769253 A, 2020.10.13

审查员 袁建新

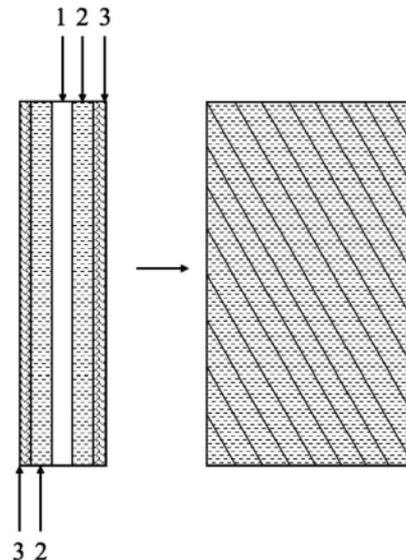
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种多层涂覆隔膜及其所制备的聚合物电
池

(57) 摘要

本发明公开了一种多层涂覆隔膜及其所制备的聚合物电池,所述隔膜包括隔膜基材和涂覆在所述隔膜基材上的多层聚合物涂层;所述多层聚合物涂层包括低溶胀率聚合物涂层和高溶胀率聚合物涂层;所述低溶胀率的聚合物涂层均匀涂覆在所述隔膜基材表面上;所述高溶胀率聚合物涂层间隔涂覆在所述低溶胀率聚合物涂层上。与现有隔膜相比,本发明的多层涂覆隔膜设计中,低溶胀率聚合物涂层可以提升隔膜的机械强度,保证隔膜与电极之间的粘结性;高溶胀率聚合物涂层可以提高电池中电解液保有量,通过各涂层的不同作用,相互补充,大幅改善了涂胶隔膜的浸润能力,增强了电极与隔膜间的粘结性,保证了界面一致性,提升了电池电化学性能和安全性能。



1. 一种多层涂覆隔膜,其特征在于,所述隔膜包括隔膜基材和涂覆在所述隔膜基材上的多层聚合物涂层;

所述多层聚合物涂层包括低溶胀率聚合物涂层和高溶胀率聚合物涂层;

所述低溶胀率的聚合物涂层均匀涂覆在所述隔膜基材表面上;

所述高溶胀率聚合物涂层间隔涂覆在所述低溶胀率聚合物涂层上;

所述低溶胀率聚合物涂层和所述高溶胀率聚合物涂层总厚度不大于 $6\mu\text{m}$;

所述低溶胀率聚合物涂层厚度为 $1-2\mu\text{m}$;

所述高溶胀率聚合物涂层厚度为 $2-4\mu\text{m}$;

所述高溶胀率聚合物涂层为以条纹斜线状间隔涂覆,涂覆间隔为 $500\mu\text{m}-2\text{mm}$;

所述高溶胀率聚合物涂层组分在电解液中最大溶胀吸液能力为其质量的 $20\sim 100\%$,所述低溶胀率聚合物涂层组分在电解液中最大溶胀吸液能力为其质量的 20% 以下;

形成所述聚合物涂层的原料为聚合物粘结剂浆料,或为聚合物粘结剂与无机材料的混合浆料;

所述聚合物粘结剂包括高溶胀率聚合物粘结剂和低溶胀率聚合物粘结剂;

所述混合浆料中无机材料的质量分数为 $0\%-90\%$,聚合物粘结剂的质量分数为 $10\%-100\%$;

所述低溶胀率聚合物涂层的浆料包括无机材料、低溶胀率聚合物粘结剂和有机溶剂。

2. 根据权利要求1所述的多层涂覆隔膜,其特征在于,所述隔膜基材为PE、PP、纤维素、PET、PI、无纺布和静电纺丝隔膜中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的多层涂覆隔膜,其特征在于,所述无机材料为三氧化二铝、氢氧化镁、层状复合氢氧化物、层状复合氧化物、勃姆石、二氧化硅、碳化硅中的至少一种;

所述高溶胀率聚合物粘结剂为聚偏氟乙烯、聚丙烯腈中的至少一种,所述低溶胀率聚合物粘结剂为聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-四氟乙烯共聚物中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的多层涂覆隔膜,其特征在于,所述多层聚合物涂层至少为两层;

所述多层聚合物涂层涂覆在所述隔膜基材的一侧或两侧。

5. 一种聚合物电池,该电池包括正负极电极和隔膜,所述隔膜为权利要求1-4中任意一项所述的多层涂覆隔膜。

6. 权利要求5所述的聚合物电池的制备方法,包括以下步骤:

(1) 采用凹版涂覆的方式,将低溶胀率聚合物涂层的浆料均匀涂覆在所述隔膜基材表面上,再在其上间隔涂覆高溶胀率聚合物涂层的浆料,制得多层涂覆隔膜;

(2) 将一定数量的正负极片与所述多层涂覆隔膜整齐地叠放或卷绕在一起,使用铝塑膜封装成聚合物电池;

(3) 将所述电池注液后放入压力化成柜进行加温压力化成,所述多层涂覆隔膜的涂层发生溶胀,并在压力作用下与所述极片牢固结合;

(4) 将热压后的所述电池连接充放电设备进行分容后,对所述电池进行除气并抽紧,至电芯内无游离电解液。

7. 根据权利要求6所述的多层涂覆隔膜所制备聚合物电池,其特征在于,所述高溶胀率聚合物涂层的浆料包括无机材料、高溶胀率聚合物粘结剂和有机溶剂;

所述低溶胀率聚合物涂层的浆料包括无机材料、低溶胀率聚合物粘结剂和有机溶剂。

8. 根据权利要求7所述的多层涂覆隔膜所制备聚合物电池,其特征在于,所述有机溶剂为NMP;所述无机材料为三氧化二铝、氢氧化镁、层状复合氢氧化物、层状复合氧化物、勃姆石、二氧化硅、碳化硅中的至少一种。

9. 根据权利要求6所述的多层涂覆隔膜所制备聚合物电池,其特征在于,所述正负极片均与所述高溶胀率聚合物涂层直接接触;

制备所述聚合物电池的温度范围为60~85°C,压力范围为0.1~0.8MPa;

所述聚合物电池为软包电池、圆柱电池及方形铝壳电池中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述的多层涂覆隔膜所制备聚合物电池,其特征在于,所述聚合物电池为软包电池。

一种多层涂覆隔膜及其所制备的聚合物电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,具体涉及一种多层涂覆隔膜及其所制备的聚合物电池。

背景技术

[0002] 随着电动汽车的普及度逐年增加,动力电池行业也迅速发展,对于高能量密度兼顾安全性的电池需求增大。在组成电池的各部分中,隔膜材料的性能对提升电池稳定性和安全性也起到了至关重要的作用,使用表面有多种涂覆层的隔膜及隔膜和极片热复合工艺,以提升电池能量密度,优化电池界面稳定性和安全性的方向也成为行业的研究热点。

[0003] CN111755648A在隔膜上涂覆了不对称型涂层,包括至少一层涂覆于基膜一面的无机离子导体层,以及至少一层涂覆于基膜另一面的有机聚合物层。通过不对称涂布于基膜两面的无机离子导体功能层和有机聚合物功能层,达到降低隔膜与电极间的界面阻抗、提高隔膜热稳定性、吸液率及离子电导率等特性的目的。CN212230512U在隔膜上设置有三层涂覆层,第三涂覆层与所述基材层连接,第二涂覆层为隔热气凝胶层。通过三层涂覆层的叠加设置,使得隔膜的吸液性能和保液性能均有所提高。CN107611314A在隔膜的两面分别涂有粘接性聚合物的第一涂层和第二涂层,通过对正负极进行不同的隔膜涂层设计,使得锂离子电池可以满足对于硬度和动力学特性的要求。CN112952296A隔膜由聚烯烃和第一导电陶瓷混合制成的复合基膜和导电陶瓷涂层组成,通过构建导电网络,提高离子电导率。以上发明专利虽然可以一定程度上改善电池的孔隙率和吸液量,但其功能性涂层会减缓电芯的电解液浸润速率,影响电芯界面一致性和稳定性,对穿刺破坏如针刺等内短路情况下的安全性能也未有改善,并且制备工艺较为繁琐,成本较高,因此本发明提供了一种多层涂覆隔膜及其所制备的聚合物电池用于解决上述问题。

发明内容

[0004] 针对现有技术不足,本发明提出了一种多层涂覆隔膜及其所制备的聚合物电池,其中低溶胀率聚合物涂层可以提升隔膜的机械强度,保证隔膜与电极之间的粘结性;高溶胀率聚合物涂层可以提高电池中电解液保有量,通过各涂层的不同作用,相互补充,大幅改善了涂胶隔膜的浸润能力,增强了电极与隔膜间的粘结性,保证了界面一致性,制备的聚合物电池内无游离电解液,大大降低了液态电解质腐蚀铝塑膜和泄露的风险,提升了电池电化学性能和安全性能。间隔涂覆使隔膜整体涂胶量比均匀涂覆设计的要少,也降低了生产成本。

[0005] 为了实现上述目的,本发明的第一方面提供一种多层涂覆隔膜,所述隔膜包括隔膜基材和涂覆在所述隔膜基材上的多层聚合物涂层;所述多层聚合物涂层包括低溶胀率聚合物涂层和高溶胀率聚合物涂层;所述低溶胀率的聚合物涂层均匀涂覆在所述隔膜基材表面上;所述高溶胀率聚合物涂层间隔涂覆在所述低溶胀率聚合物涂层上。

[0006] 本发明的第二方面提供一种聚合物电池,该电池包括正负极电极和隔膜,所述隔

膜为所述的多层涂覆隔膜。

[0007] 本发明的第三方面提供一种聚合物电池的制备方法,包括:

[0008] (1) 采用凹版涂覆的方式,将低溶胀率聚合物涂层的浆料均匀涂覆在所述隔膜基材表面上,再在其上以条纹斜线状间隔涂覆高溶胀率聚合物涂层的浆料,制得多层涂覆隔膜;

[0009] (2) 将一定数量的正负极片与所述多层涂覆隔膜整齐地叠放或卷绕在一起,使用铝塑膜封装成聚合物电池;

[0010] (3) 将所述电池注液后放入压力化成柜进行加温压力化成,所述多层涂覆隔膜的涂层发生溶胀,并在压力作用下与所述极片牢固结合;

[0011] (4) 将热压后的所述电池连接充放电设备进行分容后,对所述电池进行除气并抽紧,至电芯内无游离电解液。

[0012] 本发明设计的多层涂覆隔膜及其所制备的聚合物电池,其优势在于:

[0013] 1) 显著提升电池保液量,相对于常规聚合物涂覆隔膜可以大幅改善浸润性,其浸润速率与陶瓷隔膜相当,形成的凝胶层均一稳定,可以改善界面稳定性,其循环性能优异;

[0014] 2) 电池针刺短路时隔膜凝胶层可以紧密贴合在电极表面,并保持一定韧性,能有效提高接触内阻,降低温升,提升电池安全性;

[0015] 3) 制备工艺简单,生产成本降低;

[0016] 4) 制备的聚合物电池内部无游离电解液,大大降低了液态电解质腐蚀铝塑膜泄露的风险。

[0017] 本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0018] 通过结合附图对本发明示例性实施方式进行更详细的描述,本发明的上述以及其它目的、特征和优势将变得更加明显。

[0019] 图1为隔膜的截面和平面结构示意图。

[0020] 图2为软包电池隔膜复合示意图。

[0021] 图3为对比例及实施例1-6装配的软包电池进行复合后,45°C下的循环曲线图。

[0022] 图4是对比例及实施例1-6装配的软包电池标准充放电10圈后拆解界面图。

[0023] 图5是对比例及实施例1-6隔膜用载玻片夹紧固定,浸泡在电解液同一高度40s后,液面爬升高度图。

[0024] 附图标记说明:

[0025] 1-隔膜基材,2-低溶胀率聚合物涂层,3-高溶胀率聚合物涂层,4-前夹具,5-后夹具,6-硅胶垫,7-电池。

具体实施方式

[0026] 下面将更详细地描述本发明的优选实施方式。虽然以下描述了本发明的优选实施方式,然而应该理解,可以以各种形式实现本发明而不应被这里阐述的实施方式所限制。

[0027] 本发明提供一种多层涂覆隔膜,所述隔膜包括隔膜基材和涂覆在所述隔膜基材上

的多层聚合物涂层；所述多层聚合物涂层包括低溶胀率聚合物涂层和高溶胀率聚合物涂层；所述低溶胀率的聚合物涂层均匀涂覆在所述隔膜基材表面上；所述高溶胀率聚合物涂层间隔涂覆在所述低溶胀率聚合物涂层上。隔膜的截面和平面结构示意图如图1所示。

[0028] 可选的,所述高溶胀率聚合物涂层组分在电解液中最大溶胀吸液能力为其质量的20~100%,所述低溶胀率聚合物涂层组分在电解液中最大溶胀吸液能力应小于20%。

[0029] 可选的,所述隔膜基材为PE、PP、纤维素、PET、PI、无纺布和静电纺丝隔膜中的至少一种。

[0030] 可选的,形成所述聚合物涂层的原料为聚合物粘结剂浆料,或为聚合物粘结剂与无机材料的混合浆料;

[0031] 所述无机材料为三氧化二铝、氢氧化镁、层状复合氢氧化物、层状复合氧化物、勃姆石、二氧化硅、碳化硅中的至少一种;

[0032] 所述聚合物粘结剂包括高溶胀率聚合物粘结剂和低溶胀率聚合物粘结剂;

[0033] 所述高溶胀率聚合物粘结剂优选为聚偏氟乙烯、聚丙烯腈中的至少一种,所述低溶胀率聚合物粘结剂优选为聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-四氟乙烯共聚物中的至少一种;

[0034] 所述混合浆料中无机材料的质量分数为0%-90%,聚合物粘结剂的质量分数为10%-100%。

[0035] 可选的,所述多层聚合物涂层至少为两层;

[0036] 所述多层聚合物涂层涂覆在所述隔膜基材的一侧或两侧。

[0037] 可选的,所述低溶胀率聚合物涂层和所述高溶胀率聚合物涂层总厚度不大于6 μm ;

[0038] 所述低溶胀率聚合物涂层厚度为1-2 μm ;

[0039] 所述高溶胀率聚合物涂层厚度为2-4 μm ;

[0040] 所述高溶胀率聚合物涂层优选为以条纹斜线状间隔涂覆,涂覆间隔为500 μm -2mm。

[0041] 采用凹版涂覆的方式,将所述低溶胀率聚合物涂层的浆料均匀涂覆在所述隔膜基材表面上,再在其上涂覆高溶胀率聚合物涂层的浆料,制得多层涂覆隔膜。

[0042] 本发明中,低溶胀率聚合物涂层可以提升隔膜的机械强度,保证隔膜与电极之间的粘结性;高溶胀率聚合物涂层可以提高电池中电解液保有量,通过各涂层的不同作用,相互补充,大幅改善了涂胶隔膜的浸润能力,增强了电极与隔膜间的粘结性,保证了界面一致性,提升了电池电化学性能和安全性能。

[0043] 本发明还提供一种聚合物电池,该电池包括正负极电极和隔膜,所述隔膜为所述的多层涂覆隔膜。

[0044] 本发明也提供一种聚合物电池的制备方法,包括:

[0045] (1) 采用凹版涂覆的方式,将低溶胀率聚合物涂层的浆料均匀涂覆在所述隔膜基材表面上,再在其上间隔涂覆高溶胀率聚合物涂层的浆料,制得多层涂覆隔膜;

[0046] (2) 将一定数量的正负极片与所述多层涂覆隔膜整齐地叠放或卷绕在一起,使用铝塑膜封装成聚合物电池;

[0047] (3) 将所述电池注液后放入压力化成柜进行加温压力化成,所述多层涂覆隔膜的涂层发生溶胀,并在压力作用下与所述极片牢固结合;

[0048] (4) 将热压后的所述电池连接充放电设备进行分容后,对所述电池进行除气并抽

紧,至电芯内无游离电解液。

[0049] 可选的,所述高溶胀率聚合物涂层的浆料包括无机材料、高溶胀率聚合物粘结剂和有机溶剂;

[0050] 所述低溶胀率聚合物涂层的浆料包括无机材料、低溶胀率聚合物粘结剂和有机溶剂;

[0051] 所述有机溶剂优选为NMP;所述无机材料为优选为三氧化二铝、氢氧化镁、层状复合氢氧化物、层状复合氧化物、勃姆石、二氧化硅、碳化硅中的至少一种。

[0052] 可选的,所述正负极片均与所述高溶胀率聚合物涂层直接接触;

[0053] 制备所述聚合物电池的温度范围60~85°C,压力范围0.1~0.8MPa;

[0054] 所述聚合物电池为软包电池、圆柱电池及方形铝壳电池中的至少一种,优选软包电池。软包电池隔膜复合示意图如图2所示。

[0055] 本发明中,电池针刺短路时隔膜凝胶层可以紧密贴合在电极表面,并保持一定韧性,能有效提高接触内阻,降低温升,提升电池安全性;制备的聚合物电池内部无游离电解液,大大降低了液态电解质腐蚀铝塑膜泄露的风险。

[0056] 下面通过实施例和对比例对本发明进行更详细的说明。

[0057] 对比例

[0058] 1) 制备隔膜:

[0059] a、采用基膜为PE,两面均有一层2 μ m勃姆石涂层的隔膜。

[0060] 2) 组装软包电池:

[0061] b、将30片NCM622三元正极片,31片人造石墨负极片和32片隔膜整齐地叠放在一起。

[0062] c、使用铝塑膜将电芯包装后组装成50Ah软包电池。

[0063] d、对电池进行注液,电解液为1M LiPF₆溶于EC:EMC=3:7(w/w),注液量为3.3g/Ah。

[0064] 3) 隔膜电极热复合:

[0065] e、将电池外接气袋,在30°C下放入压力化成柜,正负极分别连接充放电设备。将压力化成柜压力调节为0.6MPa,将电池压紧。设置预充程序为0.05C充电至3.55V,静置1h,0.1C充电至4.35V,静置10min,停止。

[0066] f、预充程序停止后将外接气袋取下,压力化成柜泄压,取出电池,外接抽液管将电池气体抽出。

[0067] g、将电池正负极连接充放电设备,设置程序为0.3C放电至2.75V,0.3C充电至4.35V,静置10min,重复重返3次,停止。

[0068] h、将电池从充放电设备上取下,外接抽液管,将电池游离电解液抽出,记录电池质量。

[0069] 实施例1

[0070] 1) 制备隔膜:

[0071] a、将PE隔膜基材一侧涂覆低溶胀率聚合物涂层浆料(氢氧化镁:聚丙烯酸乙酯=7:3),及高溶胀率聚合物涂层浆料(PVDF),其中低溶胀率聚合物涂层为均匀涂覆,高溶胀率聚合物涂层在低溶胀率聚合物涂层之上以斜线状间隔涂覆,涂覆间隔为500 μ m,低溶胀率聚

合物涂层和高溶胀率聚合物涂层涂覆厚度分别为 $1\mu\text{m}$ 和 $2\mu\text{m}$,隔膜另一侧做同样处理,制备涂覆隔膜。

[0072] 2) 组装软包电池同对比例;

[0073] 3) 隔膜电极热复合:

[0074] b、将电池外接气袋,在室温 30°C 下放入压力化成柜,正负极分别连接充放电设备。将压力化成柜压力调节为 0.6MPa ,将电池压紧。设置预充程序为 0.05C 充电至 3.55V ,静置 1h , 0.1C 充电至 4.35V ,静置 10min ,停止。

[0075] c、预充程序停止后将外接气袋取下,压力化成柜泄压,取出电池,外接抽液管将电池气体抽出。

[0076] d、将电池正负极连接充放电设备,设置程序为 0.2C 放电至 2.75V , 0.2C 充电至 3.9V ,静置 10min ,停止。

[0077] e、将电池从充放电设备上取下,放入热压柜中,调整热压柜温度为 70°C ,压力 0.06Mpa ,热压时间 60min 。待电池冷却,将电池取下,外接抽液管,将电池游离电解液抽出,记录电池质量。

[0078] 实施例2

[0079] 1) 制备隔膜:

[0080] a、将PE隔膜基材一侧涂覆低溶胀率聚合物涂层浆料(勃姆石:聚丙烯酸乙酯=8:2),及高溶胀率聚合物涂层浆料(PVDF),其中低溶胀率聚合物涂层为均匀涂覆,高溶胀率聚合物涂层在低溶胀率聚合物涂层之上斜线状间隔涂覆,涂覆间隔为 $700\mu\text{m}$,低溶胀率聚合物涂层和高溶胀率聚合物涂层涂覆厚度分别为 $1\mu\text{m}$ 和 $2\mu\text{m}$,隔膜另一侧做同样处理,制备涂覆隔膜。

[0081] 2) 组装软包电池同对比例;

[0082] 3) 隔膜电极热复合同实施例1。

[0083] 实施例3

[0084] 1) 制备隔膜:

[0085] a、将PE隔膜基材一侧涂覆低溶胀率聚合物涂层浆料(勃姆石:聚丙烯酸乙酯=6:4),及高溶胀率聚合物涂层浆料(PVDF),其中低溶胀率聚合物涂层为均匀涂覆,高溶胀率聚合物涂层在低溶胀率聚合物涂层之上斜线状间隔涂覆,涂覆间隔为 $1000\mu\text{m}$,低溶胀率聚合物涂层和高溶胀率聚合物涂层涂覆厚度分别为 $1\mu\text{m}$ 和 $2\mu\text{m}$,隔膜另一侧做同样处理,制备涂覆隔膜。

[0086] 2) 组装软包电池同对比例;

[0087] 3) 隔膜电极热复合同实施例1。

[0088] 实施例4

[0089] 1) 制备隔膜:

[0090] a、将PE隔膜基材一侧涂覆低溶胀率聚合物涂层浆料(Al_2O_3 :聚丙烯酸乙酯=9:1),及高溶胀率聚合物涂层浆料(Al_2O_3 :PVDF=1:9),其中低溶胀率聚合物涂层为均匀涂覆,高溶胀率聚合物涂层在低溶胀率聚合物涂层之上斜线状间隔涂覆,涂覆间隔为 $1000\mu\text{m}$,低溶胀率聚合物涂层和高溶胀率聚合物涂层涂覆厚度分别为 $1\mu\text{m}$ 和 $3\mu\text{m}$,隔膜另一侧做同样处理,制备涂覆隔膜。

[0091] 2) 组装软包电池同对比例;

[0092] 3) 隔膜电极热复合同实施例1。

[0093] 实施例5

[0094] 1) 制备隔膜:

[0095] a、将PE隔膜基材一侧涂覆低溶胀率聚合物涂层浆料(勃姆石:聚丙烯酸乙酯=8:2),及高溶胀率聚合物涂层浆料(PVDF),其中低溶胀率聚合物涂层为均匀涂覆,高溶胀率聚合物涂层在低溶胀率聚合物涂层之上斜线状间隔涂覆,涂覆间隔为2000 μm ,低溶胀率聚合物涂层和高溶胀率聚合物涂层涂覆厚度分别为1 μm 和2 μm ,隔膜另一侧做同样处理,制备涂覆隔膜。

[0096] 2) 组装软包电池同对比例;

[0097] 3) 隔膜电极热复合同实施例1。

[0098] 实施例6

[0099] 1) 制备隔膜:

[0100] a、将PE隔膜基材一侧涂覆低溶胀率聚合物涂层浆料(镁铝层状复合氢氧化物:聚丙烯酸乙酯=7:3),及高溶胀率聚合物涂层浆料(PVDF),其中低溶胀率聚合物涂层为均匀涂覆,高溶胀率聚合物涂层在低溶胀率聚合物涂层之上斜线状间隔涂覆,涂覆间隔为1000 μm ,低溶胀率聚合物涂层和高溶胀率聚合物涂层涂覆厚度分别为2 μm 和2 μm ,隔膜另一侧做同样处理,制备涂覆隔膜。

[0101] 2) 组装软包电池同对比例;

[0102] 3) 隔膜电极热复合同实施例1。

[0103] 图3为对比例及实施例1-6装配的软包电池进行复合后,45 $^{\circ}\text{C}$ 下的循环曲线图。由图3中循环性能可以看出,实施例均比对比例容量保持率高,可见隔膜多层涂覆能够明显改善电池性能。

[0104] 图4是对比例及实施例1-6装配的软包电池标准充放电10圈后拆解界面图。由图4可以看出,实施例的电芯界面一致性相比对比例均有明显改善。

[0105] 图5是对比例及实施例1-6隔膜用载玻片夹紧固定,浸泡在电解液同一高度40s后,液面爬升高度图。由图5可以看出,实施例1-6的隔膜吸液能力和浸润性较对比例均有较大提升。

[0106] 测试例1

[0107] 对比例及实施例1-6所制备的隔膜样品进行保液量、透气度测试。保液量的测试方法为:测定干电芯的质量 m_0 ,使用制备的隔膜分别装配软包电池注液并进行复合,标准充放电3圈后对电池进行抽紧,测定电芯的质量 m_1 ,电池保液量= $m_1 - m_0$ 。透气度测试方法:选取隔膜样品测量透过100mL气体所需的平均时间。结果如表1所示。

[0108] 表1

	低溶胀率涂层	高溶胀率涂层	高溶胀率涂层涂覆间隔/ μm	涂层厚度/ μm		透气度/s/100ml	保液量/g
				高溶胀率涂层	低溶胀率涂层		
对比例	勃姆石	0	0	0	2	143	160
实施例 1	氢氧化镁: 聚丙烯酸乙酯=7:3	PVDF	500	2	1	167	173
实施例 2	勃姆石: 聚丙烯酸乙酯=8:2	PVDF	700	2	1	165	175
[0109] 实施例 3	勃姆石: 聚丙烯酸乙酯=6:4	PVDF	1000	2	1	162	176
实施例 4	Al_2O_3 : 聚丙烯酸乙酯=9:1	Al_2O_3 : PVDF=1:9	1000	3	1	164	177
实施例 5	勃姆石: 聚丙烯酸乙酯=8:2	PVDF	2000	2	1	153	162
实施例 6	镁铝层状复合氢氧化物: 聚丙烯酸乙酯=7:3	PVDF	1000	2	2	165	177

[0110] 从表1实施例1-3的数据可以看出,隔膜涂层厚度不变时,增加高溶胀率聚合物涂层的涂覆间隔,隔膜的透气度有一定的提升,保液量也随之提升。但继续增大涂覆间隔至实施例5时,透气度提升,但保液量下降,推测是孔隙率过大,电解液流失的缘故。从实施例3、4、6可以看出,涂覆间隔不变时,适当增加高溶胀率聚合物涂层厚度或低溶胀率聚合物涂层厚度均能有效提升保液量。且实施例涂层中无机材料和粘结剂的配比均为优选例。

[0111] 测试例2

[0112] 对比例及实施例1-6所制备的聚合物电池进行电池针刺测试。测试方法为:在 25°C 下,使用直径1mm的不锈钢针,垂直于电池表面以 0.1mm/s 的速度刺入电池6mm深度,监测电池压降和温升,测试前电池需调至满电态。结果如表2所示。

[0113] 表2

	针刺压降/mV	针刺温升/ $^\circ\text{C}$
对比例	54	26
实施例 1	18	8
实施例 2	25	12
[0115] 实施例 3	28	15
实施例 4	26	12
实施例 5	37	21
实施例 6	26	14

[0116] 从表2实施例1-3的数据可以看出,随着高溶胀率聚合物涂层涂覆间隔增加,高溶胀率聚合物涂层涂覆量减少,电池针刺的压降增大,温升升高,推测凝胶层能有效增加接触电阻,降低温升,减缓电池热失控发生。从实施例3和6可以看出,低溶胀率聚合物涂层厚度增大对针刺压降和温升也有一定的减小作用。

[0117] 测试例3

[0118] 进行聚合物涂层溶胀能力测试,测试方法为将一定量的聚合物浆料置于培养皿中

干燥,形成厚度约0.5mm的胶膜,将胶膜裁切成2cm×2cm的形状,并准确称其质量 m_0 ,随后将裁切好的胶膜与20mL电解液置于样品管中,加热至70°C并保持24h,随后将溶胀后的胶膜取出,擦净表面的液态电解液后迅速称取质量 m_1 ,其溶胀程度为 $\tau = 100\% \times (m_1 - m_0) / m_0$ 。结果如表2所示。

[0119] 表3

实施例	低溶胀率涂层溶胀度 $\tau/\%$	高溶胀率涂层溶胀度 $\tau/\%$
1	10.2	32.5
[0120] 2	9.6	29.3
3	13.7	29.5
4	9.5	29.3
[0121] 5	8.7	25.5
6	9.9	27.7

[0122] 从对比例和实施例的测试结果可以看出,采用本发明中多层涂覆隔膜的聚合物电池,保液量、浸润性、界面一致性和安全性均有提升。

[0123] 与现有隔膜相比,本发明的多层涂覆隔膜设计中,低溶胀率聚合物涂层可以提升隔膜的机械强度,保证隔膜与电极之间的粘结性;高溶胀率聚合物涂层可以提高电池中电解液保有量,通过各涂层的不同作用,相互补充,大幅改善了涂胶隔膜的浸润能力,增强了电极与隔膜间的粘结性,保证了界面一致性,提升了电池电化学性能和安全性能。

[0124] 以上已经描述了本发明的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

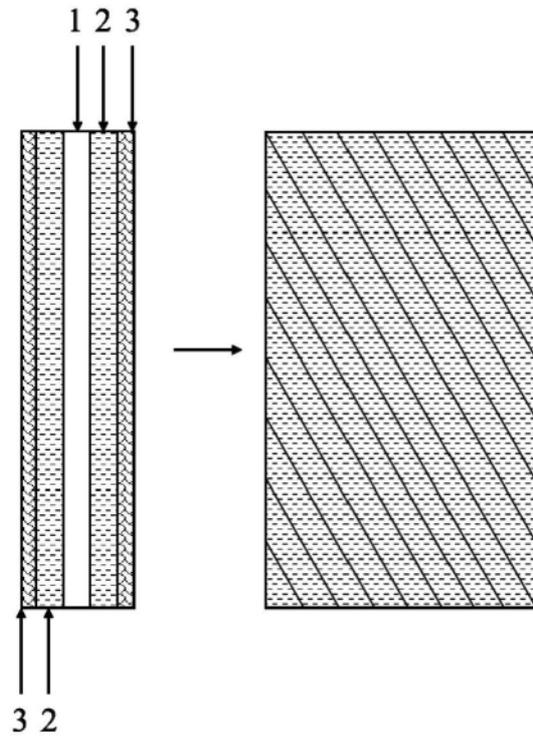


图1

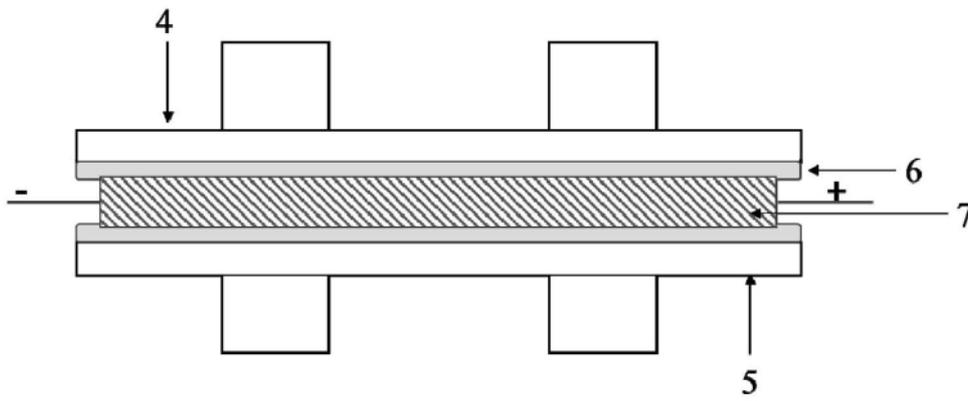


图2

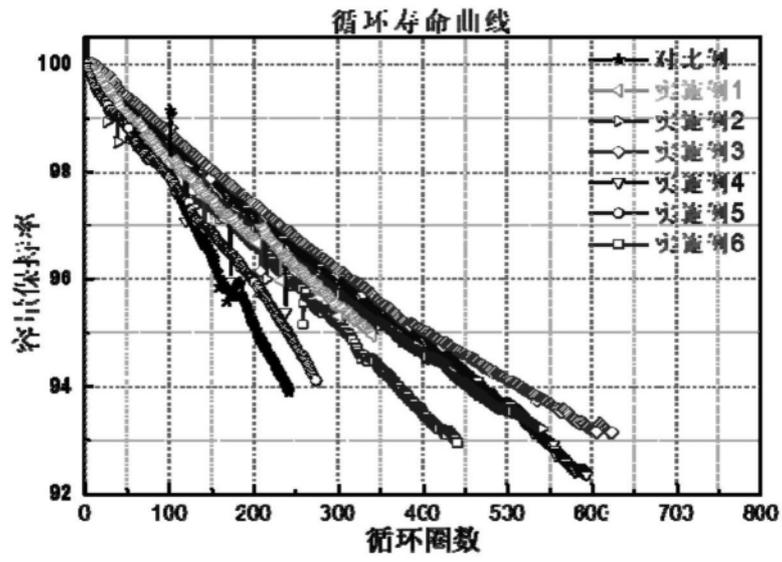


图3

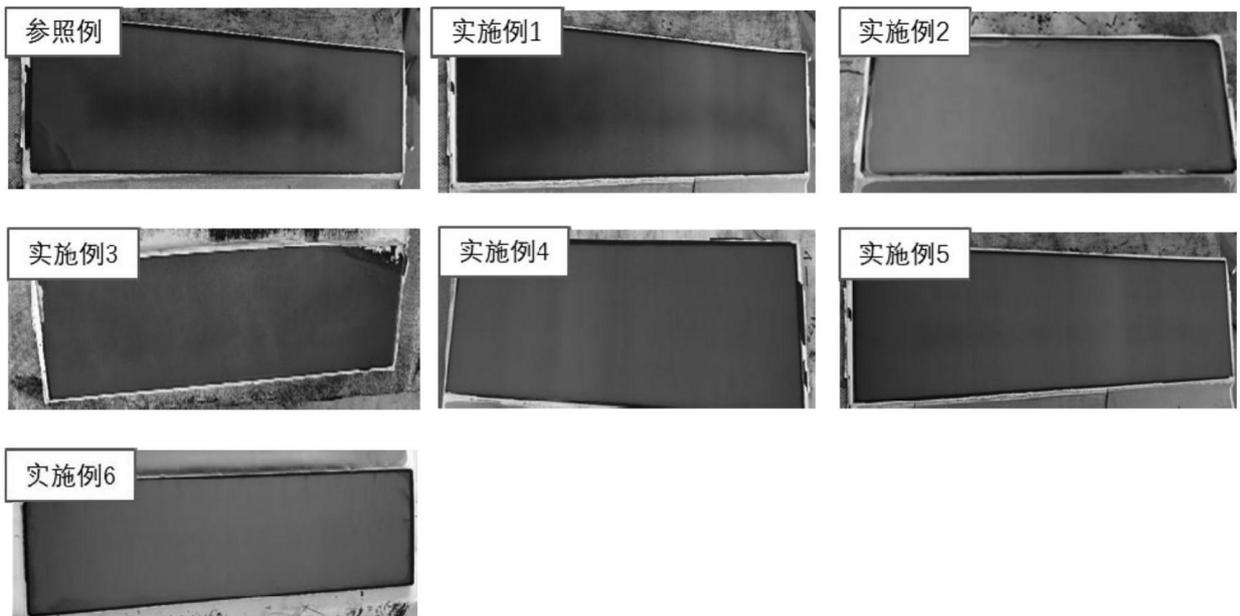


图4

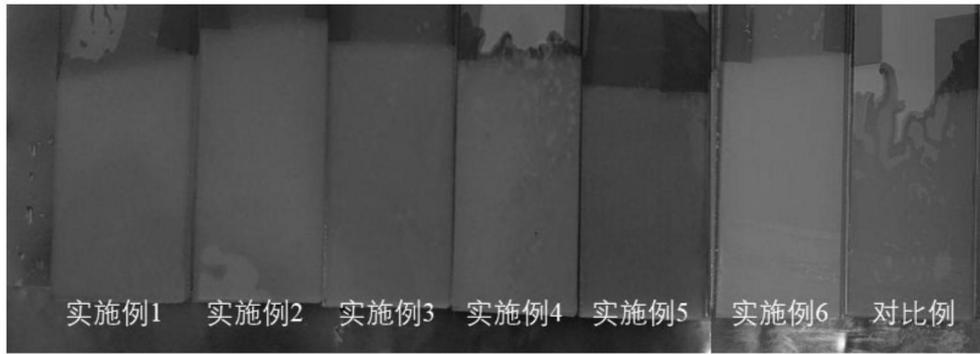


图5