



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114665226 A

(43) 申请公布日 2022.06.24

(21) 申请号 202210559637.9

C09D 1/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.23

C09D 7/65 (2018.01)

(71) 申请人 江苏卓高新材料科技有限公司

地址 213372 江苏省常州市溧阳市昆仑街
道码头西街617号

(72) 发明人 韦性强 王晓明 张磊 陈伦

孙东岳 徐强 杨浩田 李正林

(74) 专利代理机构 常州至善至诚专利代理事务

所(普通合伙) 32409

专利代理师 朱丽莎

(51) Int. Cl.

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/434 (2021.01)

H01M 50/403 (2021.01)

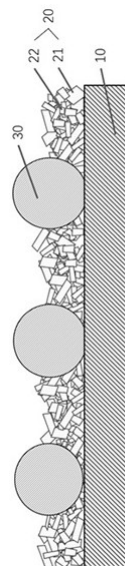
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

粘结性隔膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及锂电池技术领域,尤其涉及一种粘结性隔膜及其制备方法,包括:基材;陶瓷颗粒涂层,陶瓷颗粒涂层固设在基材的一侧或两侧,陶瓷颗粒涂层由若干陶瓷颗粒构成,陶瓷颗粒涂层中包括粘结性聚合物颗粒,设陶瓷颗粒涂层的厚度为X,设粘结性聚合物颗粒的粒径为Y,设陶瓷颗粒的粒径为Z,X和Y之间的关系满足: $X < Y$,Y和Z的关系满足: $Y \geq 5Z$ 。本发明的粘结性隔膜及其制备方法,该隔膜既满足了隔膜和极片热压后粘接力的要求,又解决了陶瓷和粘结性聚合物颗粒混合涂覆隔膜热收缩性能相较于全陶瓷涂覆隔膜骤降的问题,且该隔膜省去了涂胶的步骤,有效节省了生产成本。



1. 一种粘结性隔膜,其特征在于,包括:

基材(10);

陶瓷颗粒涂层(20),所述陶瓷颗粒涂层(20)固设在所述基材(10)的一侧或两侧,所述陶瓷颗粒涂层(20)由若干陶瓷颗粒构成,所述陶瓷颗粒涂层(20)中包括粘结性聚合物颗粒(30),设所述陶瓷颗粒涂层(20)的厚度为 X ,设所述粘结性聚合物颗粒(30)的粒径为 Y ,设所述陶瓷颗粒的粒径为 Z , X 和 Y 之间的关系满足: $X < Y$, Y 和 Z 的关系满足: $Y \geq 5Z$ 。

2. 如权利要求1所述的粘结性隔膜,其特征在于,所述粘结性聚合物颗粒(30)包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸脂类共聚物的一种或几种。

3. 如权利要求2所述的粘结性隔膜,其特征在于,所述粘结性聚合物颗粒(30)粒径 D_{50} 在 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求3所述的粘结性隔膜,其特征在于,所述粘结性聚合物颗粒(30)的粒径分布的宽度 $D_{90}/D_{50}-D_{10}/D_{50}$ 在 0.1 - 4 范围内。

5. 如权利要求1所述的粘结性隔膜,其特征在于,所述陶瓷颗粒包含第一陶瓷颗粒(21)和第二陶瓷颗粒(22),所述第一陶瓷颗粒(21)粒径 D_{50} 为 100nm - 800nm ,所述第二陶瓷颗粒(22)粒径 D_{50} 为 20nm - 200nm ,所述第一陶瓷颗粒(21)占所述陶瓷颗粒总质量的 50% - 100% 。

6. 如权利要求5所述的粘结性隔膜,其特征在于,所述陶瓷颗粒涂层(20)厚度为 $0.5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 。

7. 如权利要求1所述的粘结性隔膜,其特征在于,所述陶瓷颗粒和所述粘结性聚合物颗粒(30)的干重比为 $7:3$ - $9.5:0.5$ 。

8. 如权利要求1所述的粘结性隔膜,其特征在于,所述陶瓷颗粒涂层(20)内还包括无机胶水。

9. 一种粘结性隔膜的制备方法,制备如权利要求1-8任一项所述的粘结性隔膜,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、配置陶瓷颗粒和粘结性聚合物颗粒(30)的水性浆料;

将陶瓷颗粒、粘结性聚合物颗粒(30)、无机胶水、水性胶、偶联剂、乙醇和去离子水混合,充分搅拌均匀浆料;

其中,所述陶瓷颗粒包括:第一陶瓷颗粒(21)和第二陶瓷颗粒(22),所述第一陶瓷颗粒(21)粒径 D_{50} 为 100nm - 800nm ,所述第二陶瓷颗粒(22)的粒径为 20nm - 200nm ,所述粘结性聚合物颗粒(30)粒径 D_{50} 在 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$;

步骤2、将步骤1制得的浆料涂覆在所述基材(10)上,所述浆料经过干燥在所述基材(10)上形成陶瓷颗粒涂层(20),制得所述粘结性隔膜;

其中,所述陶瓷颗粒涂层(20)的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$,设所述陶瓷颗粒涂层(20)的厚度为 X ,设所述粘结性聚合物颗粒(30)的粒径为 Y ,设所述陶瓷颗粒的粒径为 Z , X 和 Y 之间的关系满足: $X < Y$, Y 和 Z 的关系满足: $Y \geq 5Z$ 。

10. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,在步骤1中加入润湿剂配置浆料,所述润湿剂的加入量占浆料总质量的 0.2% 。

11. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,所述水性胶为聚乙烯醇、丙烯酸丁酯、水性聚氨酯、水性不饱和聚酯树脂或水性环氧树脂,所述水性胶加入量占浆料中固体颗粒含量

的1%以下。

12. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,所述偶联剂包含 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷或 γ -(甲基丙酰氧)丙基三甲氧基硅烷,所述偶联剂加入量占浆料中固体颗粒含量的1%-10%。

13. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,所述乙醇和所述去离子水占浆料总质量的5%-50%,所述乙醇占所述去离子水的质量的1%-15%。

粘结性隔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,尤其涉及一种粘结性隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 现有电池隔膜一般会涂覆陶瓷涂层,但陶瓷涂覆隔膜和极片基本无粘接力,电池在充电及放电期间,正电极及负电极会反复收缩及膨胀,导致电池隔膜和极片的分离,引发电池性能及稳定性等问题。

[0003] 针对传统隔膜的缺陷,研究者们通过在陶瓷涂覆层上涂胶使隔膜和极片具有一定的粘接力,从而提高电池的稳定性,但工艺复杂且生产成本低。同时开发了有机-无机(陶瓷)混合涂覆复合隔膜,但此类隔膜在同样较薄(小于 $5\mu\text{m}$)的涂层厚度下热收缩性能相较于全陶瓷涂覆隔膜会变得很差。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是:解决现有技术中现有的隔膜的综合性能不佳的技术问题。本发明提供一种粘结性隔膜及其制备方法,在陶瓷颗粒涂层中加入大颗粒粘结性聚合物颗粒,通过辊涂的方式涂布,该隔膜既满足了隔膜和极片热压后粘接力的要求,又解决了陶瓷和粘结性聚合物颗粒混合涂覆隔膜热收缩性能相较于全陶瓷涂覆隔膜骤降的问题,且该隔膜省去了涂胶的步骤,有效节省了生产成本。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种粘结性隔膜,包括:

基材;

陶瓷颗粒涂层,所述陶瓷颗粒涂层固设在所述基材的一侧或两侧,所述陶瓷颗粒涂层由若干陶瓷颗粒构成,所述陶瓷颗粒涂层中包括粘结性聚合物颗粒,设所述陶瓷颗粒涂层的厚度为 X ,设所述粘结性聚合物颗粒的粒径为 Y ,设所述陶瓷颗粒的粒径为 Z , X 和 Y 之间的关系满足: $X < Y$, Y 和 Z 的关系满足: $Y \geq 5Z$ 。

[0006] 本发明限定 $X < Y$ 以及 $Y \geq 5Z$,一方面,粘结性聚合物颗粒能够外露于所述陶瓷颗粒涂层,在热压时,隔膜和极片能够有效的通过外露的粘结性聚合物颗粒粘合,若是粘结性聚合物颗粒的粒径 Y 过小,粘结性聚合物颗粒会被陶瓷颗粒埋没,在热压时,无法作用于隔膜和极片的粘合,进而,会影响到隔膜和极片的粘结性能。

[0007] 另一方面,陶瓷颗粒在尺寸较大的粘结性聚合物颗粒周围形成稳定的空间结构,保证隔膜良好的热稳定性,若陶瓷颗粒尺寸相对粘结性聚合物颗粒尺寸较大,会使得涂层中粘结性聚合物颗粒周围陶瓷颗粒之间的间隙过大,无法形成稳固的结构,导致隔膜热稳定性下降。

[0008] 进一步地,为了便于选材,所述粘结性聚合物颗粒包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸脂类共聚物的一种或几种。

[0009] 进一步地,所述粘结性聚合物颗粒粒径 D_{50} 在 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$,设定粘结性聚合物颗粒的粒径范围 D_{50} 在 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 之间,若小于 $2\mu\text{m}$,粒径过小,粘结性聚合物颗粒会破坏陶瓷颗粒间

形成的化学键,破坏陶瓷之间的连接,导致涂层的热稳定性下降;若大于 $20\mu\text{m}$,粒径过大将会影响到锂离子的正常通行,增加电池安全风险,且增加涂布难度,影响热压后隔膜的厚度。

[0010] 进一步地,为了保证粘结性聚合物颗粒的粒径较为均一,所述粘结性聚合物颗粒的粒径分布的宽度(D90-D10)/D50在0.1-4范围内。

[0011] 进一步地,所述陶瓷颗粒包含第一陶瓷颗粒和第二陶瓷颗粒,所述第一陶瓷颗粒粒径D50为100nm-800nm,所述第二陶瓷颗粒粒径D50为20nm-200nm,所述第一陶瓷颗粒占所述陶瓷颗粒总质量的50%-100%。

[0012] 进一步地,所述陶瓷颗粒涂层厚度为 $0.5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 。

[0013] 进一步地,所述陶瓷颗粒和所述粘结性聚合物颗粒的干重比为7:3-9.5:0.5,在一定涂层负载量下,粘结性聚合物颗粒量过少,隔膜和极片热压后的粘接力过低;粘结性聚合物颗粒量过多会破坏无机颗粒所形成的稳定结构。

[0014] 进一步地,为了保证陶瓷颗粒间的粘结剂热稳定性好,所述陶瓷颗粒涂层内还包括无机胶水,无机胶水能够保证陶瓷颗粒间的连接强度,即使在高温高压的情况下,也能保持良好的结构,无机颗粒在粘结性聚合物颗粒周围堆积成半球形凹槽结构时,具有较好的稳定性。

[0015] 本发明还提供一种粘结性隔膜的制备方法,制备上述的粘结性隔膜,包括以下步骤:

步骤1、配置陶瓷颗粒和粘结性聚合物颗粒的水性浆料;

将陶瓷颗粒、粘结性聚合物颗粒、无机胶水、水性胶、偶联剂、乙醇和去离子水混合,充分搅拌均匀浆料;

其中,所述陶瓷颗粒包括:第一陶瓷颗粒和第二陶瓷颗粒,所述第一陶瓷颗粒粒径D50为100nm-800nm,所述第二陶瓷颗粒的粒径为20nm-200nm,所述粘结性聚合物颗粒粒径D50在 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$;

步骤2、将步骤1制得的浆料涂覆在所述基材上,所述浆料经过干燥在所述基材上形成陶瓷颗粒涂层,制得所述粘结性隔膜;

其中,所述陶瓷颗粒涂层的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$,设所述陶瓷颗粒涂层的厚度为X,设所述粘结性聚合物颗粒的粒径为Y,设所述陶瓷颗粒的粒径为Z,X和Y之间的关系满足: $X < Y$,Y和Z的关系满足: $Y \geq 5Z$ 。

[0016] 进一步地,在步骤1中加入润湿剂配置浆料,所述润湿剂的加入量占浆料总质量的0.2%,加入一定比例的润湿剂能够优化浆料的涂布性能。

[0017] 进一步地,为了保证陶瓷颗粒涂层以及粘结性聚合物颗粒和基材之间的好连接,所述水性胶为聚乙烯醇、丙烯酸丁酯、水性聚氨酯、水性不饱和聚酯树脂或水性环氧树脂,所述水性胶加入量占浆料中固体颗粒含量的1%以下,水性胶可以与亲水基团羟基连接,从而实现低水含量和低吸水性的涂层,以及使得电解液对涂层具有良好的浸润性。

[0018] 进一步地,所述偶联剂包含 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷或 γ -(甲基丙酰氧)丙基三甲氧基硅烷等具有两种及两种以上不同反应基的有机硅单体,所述偶联剂加入量占浆料中固体颗粒含量的1%-10%,通过添加偶联剂能够修饰陶瓷颗粒的表面,增强陶瓷颗粒之间的连接,从而强化涂层内聚力。

[0019] 进一步地,所述乙醇和所述去离子水占浆料总质量的5%-50%,所述乙醇占所述去离子水的质量的1%-15%,乙醇主要配合润湿剂,达到粘结性聚合物颗粒在水中的分散作用,同时也可降低浆料的表面张力,增加和隔膜基底的润湿。

[0020] 本发明的粘结性隔膜及其制备方法,在陶瓷颗粒涂层中加入大颗粒粘结性聚合物颗粒,通过辊涂的方式涂布,该隔膜既满足了隔膜和极片热压后粘接力的要求,又解决了陶瓷和粘结性聚合物颗粒混合涂覆隔膜热收缩性能相较于全陶瓷涂覆隔膜骤降的问题,且该隔膜省去了涂胶的步骤,有效节省了生产成本。

附图说明

[0021] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0022] 图1是本发明的粘结性隔膜的示意图;

图2是陶瓷颗粒涂层中设置小颗粒粘结性聚合物颗粒的示意图;

图3是本发明中陶瓷颗粒之间形成化学键连接示意图;

图4是小颗粒粘结性聚合物颗粒破坏陶瓷颗粒之间化学键的示意图。

[0023] 附图标记:

10、基材;20、陶瓷颗粒涂层;21、第一陶瓷颗粒;22、第二陶瓷颗粒;30、粘结性聚合物颗粒;30'、小颗粒粘结性聚合物颗粒。

具体实施方式

[0024] 现在结合附图对本发明做进一步详细的说明。这些附图均为简化的示意图,仅以示意方式说明本发明的基本结构,因此其仅显示与本发明有关的构成。

[0025] 如图1所示,根据本发明的最优实施例,一种粘结性隔膜,包括:基材10和陶瓷颗粒涂层20,陶瓷颗粒涂层20固设在基材10的一侧或两侧,陶瓷颗粒涂层20由若干陶瓷颗粒构成,陶瓷颗粒涂层20中包括粘结性聚合物颗粒30,设陶瓷颗粒涂层20的厚度为X,设粘结性聚合物颗粒30的粒径为Y,设陶瓷颗粒的粒径为Z,X和Y之间的关系满足: $X < Y$,Y和Z的关系满足: $Y \geq 5Z$ 。

[0026] 本发明限定 $X < Y$ 以及 $Y \geq 5Z$,一方面,粘结性聚合物颗粒30能够外露于陶瓷颗粒涂层20,在热压时,隔膜和极片能够有效的通过外露的粘结性聚合物颗粒30粘合,若是粘结性聚合物颗粒30的粒径Y过小,粘结性聚合物颗粒30会被陶瓷颗粒埋没,在热压时,无法作用于隔膜和极片的粘合,进而,会影响到隔膜和极片的粘结性能。

[0027] 另一方面,陶瓷颗粒在尺寸较大的粘结性聚合物颗粒30周围形成稳定的空间结构,保证隔膜良好的热稳定性,若陶瓷颗粒尺寸相对粘结性聚合物颗粒30尺寸较大,会使得涂层中粘结性聚合物颗粒30周围陶瓷颗粒之间的间隙过大,无法形成稳固的结构,导致隔膜热稳定性下降。

[0028] 粘结性聚合物颗粒30包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸脂类共聚物的一种或几种,便于选材。

[0029] 粘结性聚合物颗粒30粒径D50在 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$,设定粘结性聚合物颗粒30的粒径范围D50在 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 之间,若小于 $2\mu\text{m}$,粒径过小,粘结性聚合物颗粒30会破坏陶瓷颗粒间形成的化学键,破坏陶瓷之间的连接,导致涂层的热稳定性下降;若大于 $20\mu\text{m}$,粒径过大将会影响

到锂离子的正常通行,增加电池安全风险,且增加涂布难度,影响热压后隔膜的厚度。

[0030] 为了保证粘结性聚合物颗粒30的粒径较为均一,粘结性聚合物颗粒30的粒径分布的宽度(D90-D10)/D50在0.1-4范围内。

[0031] 陶瓷颗粒包含第一陶瓷颗粒21和第二陶瓷颗粒22,第一陶瓷颗粒21粒径D50为100nm-800nm,第二陶瓷颗粒22粒径D50为20nm-200nm,第一陶瓷颗粒21占陶瓷颗粒总质量的50%-100%,陶瓷颗粒涂层20厚度为0.5 μ m-10 μ m。

[0032] 陶瓷颗粒和粘结性聚合物颗粒30的干重比为7:3-9.5:0.5,在一定涂层负载量下,粘结性聚合物颗粒30量过少,隔膜和极片热压后的粘接力过低;粘结性聚合物颗粒30量过多会破坏无机颗粒所形成的稳定结构。

[0033] 为了保证陶瓷颗粒间的粘结剂热稳定性好,陶瓷颗粒涂层20内还包括无机胶水,无机胶水能够保证陶瓷颗粒间的连接强度,即使在高温高压的情况下,也能保持良好的结构,无机颗粒在粘结性聚合物颗粒30周围堆积成半球形凹槽结构时,具有较好的稳定性。

[0034] 本发明还提供一种粘结性隔膜的制备方法,制备上述的粘结性隔膜,包括以下步骤:

步骤1、配置陶瓷颗粒和粘结性聚合物颗粒30的水性浆料;

将陶瓷颗粒、粘结性聚合物颗粒30、无机胶水、水性胶、偶联剂、乙醇和去离子水混合,充分搅拌均匀浆料;

其中,陶瓷颗粒包括:第一陶瓷颗粒21和第二陶瓷颗粒22,第一陶瓷颗粒21粒径D50为100nm-800nm,第二陶瓷颗粒22的粒径为20nm-200nm,粘结性聚合物颗粒30粒径D50在2 μ m-20 μ m;

步骤2、将步骤1制得的浆料涂覆在基材10上,浆料经过干燥在基材10上形成陶瓷颗粒涂层20,制得粘结性隔膜;

其中,陶瓷颗粒涂层20的厚度为0.5 μ m-10 μ m,设所述陶瓷颗粒涂层20的厚度为X,设所述粘结性聚合物颗粒30的粒径为Y,设所述陶瓷颗粒的粒径为Z,X和Y之间的关系满足: $X < Y$,Y和Z的关系满足: $Y \geq 5Z$ 。

[0035] 在步骤1中加入润湿剂配置浆料,润湿剂的加入量占浆料总质量的0.2%,加入一定比例的润湿剂能够优化浆料的涂布性能。

[0036] 为了保证陶瓷颗粒涂层20以及粘结性聚合物颗粒30和基材10之间的良好连接,水性胶为聚乙烯醇、丙烯酸丁酯、水性聚氨酯、水性不饱和聚酯树脂或水性环氧树脂,水性胶加入量占浆料中固体颗粒含量的1%以下,水性胶可以与亲水基团羟基连接,从而实现低水含量和低吸水性的涂层,以及使得电解液对涂层具有良好的浸润性。

[0037] 偶联剂包含 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷或 γ -(甲基丙酰氧)丙基三甲氧基硅烷等具有两种及两种以上不同反应基的有机硅单体,偶联剂加入量占浆料中固体颗粒含量的1%-10%,通过添加偶联剂能够修饰陶瓷颗粒的表面,增强陶瓷颗粒之间的连接,从而强化涂层内聚力。

[0038] 乙醇和去离子水占浆料总质量的5%-50%,乙醇占去离子水的质量的1%-15%,乙醇主要配合润湿剂,达到粘结性聚合物颗粒30在水中的分散作用,同时也可降低浆料的表面张力,增加和隔膜基底的润湿。

[0039] 原理如下:

陶瓷颗粒涂层20中无机胶水能够和陶瓷颗粒表面的基团反应形成稳定的化学键，从而形成热稳定性良好的骨架结构，如图3所示。

[0040] 本发明设陶瓷颗粒涂层20的厚度为X，设粘结性聚合物颗粒30的粒径为Y，设陶瓷颗粒的粒径为Z，X和Y之间的关系满足： $X < Y$ ，Y和Z的关系满足： $Y \geq 5Z$ ，一方面便于隔膜和极片之间的粘结，另一方面陶瓷颗粒能够在较大的粘结性聚合物颗粒30的周围形成稳定的结构，如图1所示。

[0041] 若是为小颗粒粘结性聚合物颗粒30'，一方面，如图4所示，小颗粒的粘结性聚合物颗粒30'会进入无机胶水和陶瓷颗粒之间形成的稳定化学键，破坏化学键之间的连接，使得无机胶水和陶瓷之间由稳定的化学键连接变成普通的堆积，大大影响陶瓷颗粒涂层20的热稳定性，另一方面，如图2所示，小颗粒粘结性聚合物颗粒30'粒径较小，会被陶瓷颗粒埋没，在热压时，无法作用于隔膜和极片的粘合，进而，会影响到隔膜和极片的粘结性能。

[0042] 粘结性聚合物颗粒30的强度较低，在高温环境下，粘结性聚合物颗粒30的强度大大降低，甚至失去强度，为了进一步保证隔膜的热稳定性，选择无机胶水和陶瓷颗粒形成半球形凹槽结构，围合在粘结性聚合物颗粒30的周围，无机胶水和陶瓷颗粒形成的半球形凹槽结构具有一定的强度，保证了在高温环境下，本发明的隔膜也能够具有较好的热稳定性。

[0043] 实施例1：

步骤1：配置陶瓷和聚合物的水性浆料。

[0044] 将陶瓷颗粒、粘结性聚合物颗粒、无机胶水、水性胶、偶联剂、去离子水混合。其中，无机颗粒包含陶瓷颗粒和无机胶水中的陶瓷颗粒，其无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量比为8:2，水性胶PVA占无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量和的1%，偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷，占无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量和的2.5%。加入0.2%的润湿剂，充分搅拌制备均匀浆料，固含量为20%。

[0045] 其中，粘结性聚合物颗粒为PVDF，粒径D50为 $8.45\mu\text{m}$ 。

[0046] 其中，陶瓷颗粒为第一勃姆石和第二勃姆石，质量比为9:1。第一勃姆石粒径D50为530nm，第二勃姆石2粒径D50为70nm。无机胶水为质量分数为20%的铝溶胶，胶粒粒径为30nm。其中陶瓷颗粒和铝溶胶干重比为9:1。

[0047] 步骤2：浆料层的涂覆，固化。

[0048] 将上述浆料均匀的双面辊涂在9微米PE隔膜，并在烘箱内充分干燥，温度为 60°C 。干燥后单面涂层面密度为 $1.66\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0049] 得到隔膜S1。

[0050] 实施例2：

和实施例1的区别在于，陶瓷颗粒为第一勃姆石，粒径D50为530nm。其中陶瓷颗粒和铝溶胶干重比为7:3。干燥后得到隔膜S2，单面涂层面密度为 $1.80\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0051] 实施例3：

和实施例1的区别在于，未加入偶联剂。干燥后得到隔膜S3，单面涂层面密度为 $1.81\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0052] 实施例4：

和实施例1的区别在于，未加入水性粘结剂。干燥后得到隔膜S4，单面涂层面密度为 $1.96\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0053] 实施例5:

与实施例1不同之处在于,水性胶PVA占无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量之和的3%。偶联剂占无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量之和的7.5%。干燥后得到隔膜S5,单面涂层面密度为 $1.68\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0054] 实施例6

与实施例1不同之处在于,偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷。干燥后得到隔膜S6,单面涂层面密度为 $1.78\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0055] 实施例7:

和实施例1的区别在于,PVDF粒径为 $13.6\mu\text{m}$,其无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量比为7:3。水性胶PVA占无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量之和的2%,偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷,占无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量之和的5%。干燥后得到隔膜S7,单面涂层面密度为 $2.02\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0056] 实施例8:

和实施例7的区别在于,首先进行PVDF筛分。将实例7中PVDF经过酒精洗涤,静置1h,倒去上层酒精,重复操作两次。然后配置浆料和涂布,干燥后得到隔膜S8,单面涂层面密度为 $1.96\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0057] 实施例9:

和实施例1的区别在于,PVDF粒径为 $5.6\mu\text{m}$ 。陶瓷颗粒为第一勃姆石和第二勃姆石,第一勃姆石和第二勃姆石质量比为9:1。第一勃姆石粒径D50为780nm,第二勃姆石粒径D50为70nm。干燥后得到隔膜S9,单面涂层面密度为 $1.96\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0058] 实施例10:

和实施例1的区别在于,其无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量比为9.5:0.5。其中,粘结性聚合物颗粒为PMMA,粒径D50为 $7.6\mu\text{m}$ 。干燥后得到隔膜S10,单面涂层面密度为 $1.86\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0059] 实施例11:

和实施例1的区别在于,其无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量比为7.5:2.5。其中,粘结性聚合物颗粒为PVDF和PMMA,PVDF和PMMA之间的干重比为2:0.5。PVDF粒径D50为 $8.45\mu\text{m}$,PMMA粒径D50为 $7.6\mu\text{m}$ 。干燥后得到隔膜S11,单面涂层面密度为 $2.02\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0060] 实施例12:

步骤1:配置陶瓷和聚合物的水性浆料。

[0061] 将陶瓷颗粒、粘结性聚合物颗粒、有机胶水、去离子水混合。其中,无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量比为8:2,有机胶水占无机颗粒和粘结性聚合物颗粒质量之和的1%。加入0.2%的润湿剂,充分搅拌制备均匀浆料,固含量为20%。

[0062] 其中,粘结性聚合物颗粒为PVDF,粒径D50为 $8.45\mu\text{m}$ 。

[0063] 其中,陶瓷颗粒为第一勃姆石和第二勃姆石,质量比为9:1。第一勃姆石粒径D50为530nm,第二勃姆石粒径D50为70nm。

[0064] 步骤2:浆料层的涂覆,固化。

[0065] 将上述浆料均匀的双面辊涂在9微米PE隔膜,并在烘箱内充分干燥,温度为 60°C 。干燥后单面涂层面密度为 $1.68\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0066] 得到隔膜S12。

[0067] 实施例物料比例(单位g)如表1所示：

表1：

实施例	无机颗粒	PVDF颗粒	PMMA颗粒	PVA	硅烷偶联剂
实施例 1	80	20	1	1	2.5
实施例 2	80	20	1	1	2.5
实施例 3	80	20	1	1	1
实施例 4	80	20	1	1	2.5
实施例 5	80	20	1	3	7.5
实施例 6	80	20	1	1	2.5
实施例 7	70	30	1	1	2.5
实施例 8	70	30	1	1	2.5
实施例 9	80	20	1	1	2.5
实施例 10	95	1	5	1	2.5
实施例 11	75	20	5	1	2.5

PVDF粉料粒径(单位 μm)如表2所示：

表2：

实施例 [□]	陶瓷 [□]		PVDF [□]		PMM A [□]
	第一陶瓷颗粒(D50) [□]	第二陶瓷颗粒(D50) [□]	D50 [□]	(D90-D10)/D50 [□]	D50 [□]
实施例 1 [□]	0.53 [□]	0.07 [□]	8.45 [□]	1.8 [□]	√ [□]
实施例 2 [□]	0.53 [□]	√ [□]	8.45 [□]	1.8 [□]	√ [□]
实施例 3 [□]	0.53 [□]	0.07 [□]	8.45 [□]	1.8 [□]	√ [□]
实施例 4 [□]	0.53 [□]	0.07 [□]	8.45 [□]	1.8 [□]	√ [□]
实施例 5 [□]	0.53 [□]	0.07 [□]	8.45 [□]	1.8 [□]	√ [□]
实施例 6 [□]	0.53 [□]	0.07 [□]	8.45 [□]	1.8 [□]	√ [□]
实施例 7 [□]	0.53 [□]	0.07 [□]	13.6 [□]	2.3 [□]	√ [□]
实施例 8 [□]	0.53 [□]	0.07 [□]	13.6 [□]	1.1 [□]	√ [□]
实施例 9 [□]	0.78 [□]	0.07 [□]	5.6 [□]	2.3 [□]	√ [□]
实施例 10 [□]	0.53 [□]	0.07 [□]	√ [□]	√ [□]	7.6 [□]
实施例 11 [□]	0.53 [□]	0.07 [□]	8.45 [□]	1.8 [□]	7.6 [□]

陶瓷颗粒涂层剥离强度、粘结性隔膜和正极片粘接强度,单位(N/m)。粘接强度测试中,首先将粘结性隔膜和正极片热压,然后测试隔膜和极片的剥离力。其中,正极片涂层为钴酸锂材料,热压条件为1MPa,95℃,5min。如表3所示:

表3:

隔膜代号 [□]	单面涂层面密度(g/m ²) [□]	透气增加值 [□] (s/100ml) [□]	涂层剥离强度 [□] (N/m) [□]	粘接强度 [□] (N/m) [□]
S1 [□]	1.66 [□]	39 [□]	119.2 [□]	0.30 [□]
S2 [□]	1.80 [□]	335 [□]	238.5 [□]	0.28 [□]
S3 [□]	1.81 [□]	24 [□]	81.5 [□]	0.12 [□]
S4 [□]	1.96 [□]	33 [□]	25.8 [□]	0.11 [□]
S5 [□]	1.68 [□]	97 [□]	230.5 [□]	0.26 [□]
S6 [□]	1.78 [□]	45 [□]	89.3 [□]	0.27 [□]
S7 [□]	2.02 [□]	58 [□]	238.6 [□]	0.53 [□]
S8 [□]	1.96 [□]	51 [□]	238.9 [□]	0.60 [□]
S9 [□]	1.96 [□]	39 [□]	118.2 [□]	0.53 [□]
S10 [□]	1.86 [□]	45 [□]	118.6 [□]	0.68 [□]
S11 [□]	2.02 [□]	43 [□]	120.6 [□]	2.2 [□]

粘结性隔膜在MD和TD方向上的热收缩率测试,如表4所示:

表4:

实施例 [□]	单面涂层 面密度 (g/m ²) [□]	热收缩(130°C, 1h) [□]		热收缩(150°C, 1h) [□]	
		MD [□]	TD [□]	MD [□]	TD [□]
S1 [□]	1.66 [□]	0.7% [□]	0.6% [□]	3.0% [□]	4.2% [□]
S2 [□]	1.80 [□]	0.5% [□]	0.5% [□]	1.1% [□]	1.6% [□]
S3 [□]	1.81 [□]	0.7% [□]	0.6% [□]	4.0% [□]	4.3% [□]
S4 [□]	1.96 [□]	1.6% [□]	1.5% [□]	16.8% [□]	15.6% [□]
S5 [□]	1.68 [□]	0.7% [□]	0.6% [□]	2.8% [□]	3.2% [□]
S6 [□]	1.78 [□]	1.7% [□]	1.6% [□]	44.2% [□]	48.7% [□]
S7 [□]	2.02 [□]	1.6% [□]	1.5% [□]	11.9% [□]	9.0% [□]
S8 [□]	1.96 [□]	1.7% [□]	1.6% [□]	3.2% [□]	2.0% [□]
S9 [□]	1.96 [□]	3.2% [□]	2.5% [□]	33.5% [□]	30.6% [□]
S10 [□]	1.86 [□]	0.7% [□]	0.6% [□]	1.1% [□]	1.0% [□]
S11 [□]	2.02 [□]	1.4% [□]	1.3% [□]	2.5% [□]	2.2% [□]

S2和S1相比,铝溶胶的占比增加,S2的热收缩性能相较于S1更加,但S2的透气性能相较于S1大大下降;S3和S1相比,未添加偶联剂,S3的热收缩性能相较于S1变差,在150°C 1h收缩性能测试后,隔膜发黄,偶联剂能够增强陶瓷颗粒涂层的内聚力,偶联剂改变了PVA的性能,使得陶瓷颗粒涂层的性能更加稳定;S4和S1相比,未加入水性粘结剂,S4存在掉粉现象,陶瓷颗粒涂层的剥离力小、热收缩性能差,水性胶能够增加陶瓷颗粒涂层和大颗粒PVDF以及和基材的粘结作用;

S5和S1相比,增加了水性胶PVA和偶联剂的用量,S5的热收缩性能稍好,但是S5相较于S1的透气性较差;S6和S1相比,改变了偶联剂,S6的热收缩性能较差,S7和S1相比,PVDF粒径变大,无机颗粒相较粘结性聚合物颗粒的占比增加,水性胶相较于浆料中的固体含量增加,更换了偶联剂,S7相较于S1,透气性降低、剥离强度增加、粘结强度增加、热收缩性能降低;S8和S7相比,除去了小颗粒的PVDF,陶瓷的连接未遭到破坏,S8相较于S7的热收缩性能更好;综合S1、S5、S7和S8,相同的面密度下,增加PVDF的用量会使得隔膜的透气性相对变好;

S9和S1相比,采用了粒径更大的勃姆石和粒径更小的PVDF,陶瓷颗粒在PVDF周围无法形成稳定的结构,S9隔膜的热收缩性能相较于S1较差;S10和S1相比,将PVDF更换为高粘结的PMMA,在粘结性聚合物颗粒更少的情况下,表现出更高的粘结强度;S11和S1相比,粘结性聚合物颗粒采用PVDF和PMMA混合,隔膜表现出更好的粘结性。

[0068] 本发明采用S1、S2以及S12做隔膜破坏性实验

在电解液中浸泡,隔膜情况:

时间	S1	S2	S12
24h	OK	OK	OK
48h	OK	OK	OK
72h	OK	OK	OK
96h	OK	OK	OK
120h	OK	OK	有少量粉粒掉落

超声30min后,隔膜状态:

隔膜代号	S1	S2	S12
质量损失	1%	5%	12%
隔膜状态	未有大片涂层脱落	未有大片涂层脱落	有涂层部分脱落

将上述隔膜浸入电解液中浸泡120h后,S1和S2膜面良好,且无掉粉情况,而S12有少量粉粒掉落,说明本发明所述方法所得隔膜在电解液中可以稳定存在。进一步,通过30min的超声处理,S1和S2只有少量掉粉情况,而S12已出现大片涂层的脱落。

[0069] 总而言之,本发明的粘结性隔膜,在陶瓷颗粒涂层20中加入大颗粒粘结性聚合物颗粒30,通过辊涂的方式涂布,该隔膜既满足了隔膜和极片热压后粘接力的要求,又解决了陶瓷和粘结性聚合物颗粒混合涂覆隔膜热收缩性能相较于全陶瓷涂覆隔膜骤降的问题,且该隔膜省去了涂胶的步骤,有效节省了生产成本。

[0070] 以上述依据本发明的理想实施例为启示,通过上述的说明内容,相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。

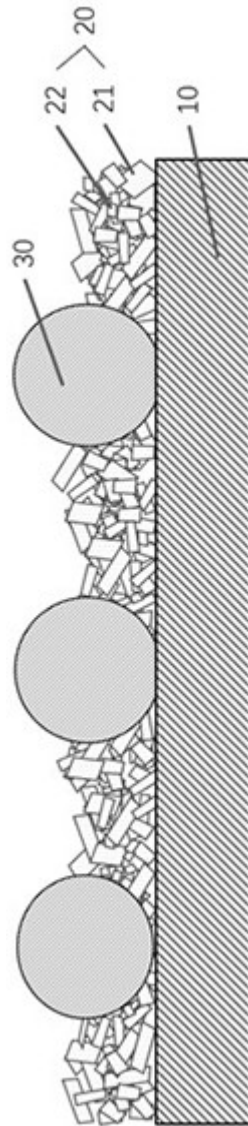


图1

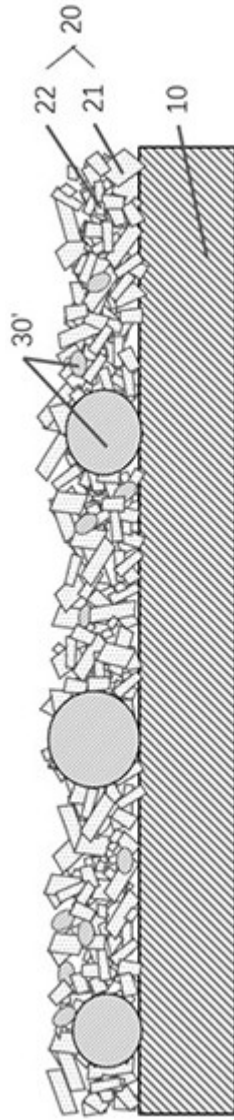


图2

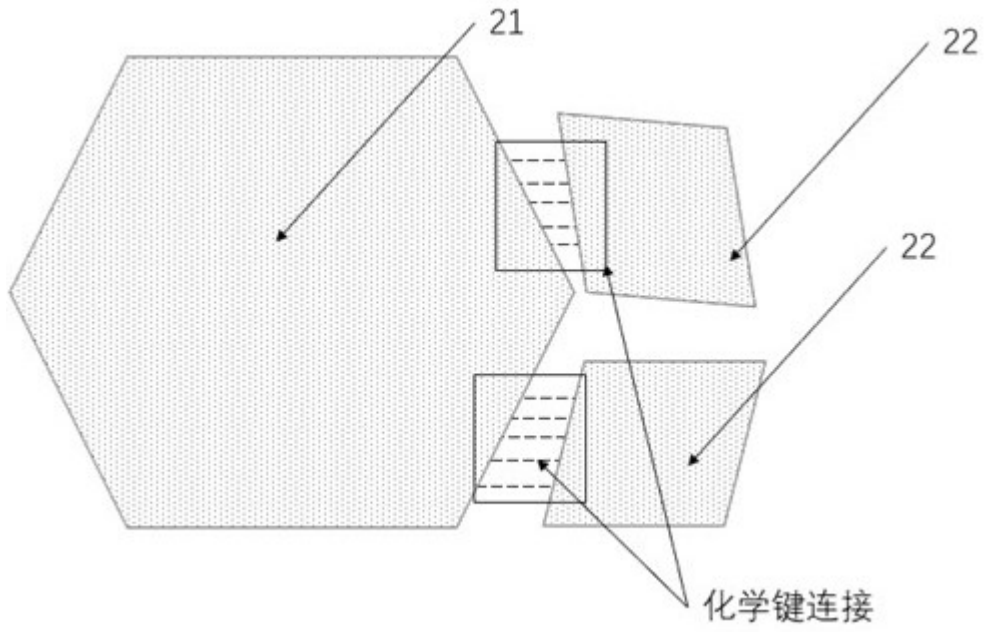


图3

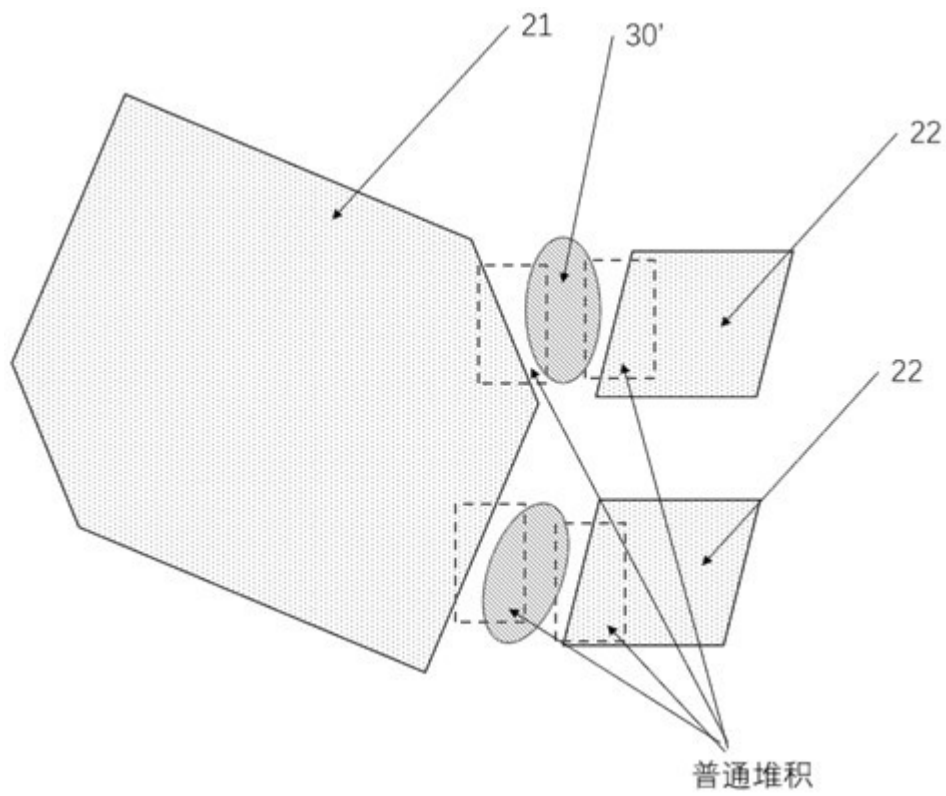


图4