



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114784453 A

(43) 申请公布日 2022.07.22

(21) 申请号 202210715797.8

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2022.06.23

B82Y 30/00 (2011.01)

(71) 申请人 宁德卓高新材料科技有限公司
地址 352100 福建省宁德市东侨经济开发
区东侨工业园区振兴路8号

(72) 发明人 黄云 王晓明 黄士斌 周素霞
王婷 曹林娜

(74) 专利代理机构 苏州润桐嘉业知识产权代理
有限公司 32261
专利代理师 李蓉蓉

(51) Int. Cl.

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/457 (2021.01)

H01M 50/434 (2021.01)

H01M 50/491 (2021.01)

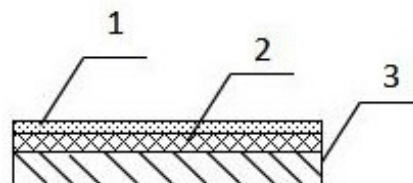
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种复合隔膜的制备方法及其复合隔膜及应用

(57) 摘要

本申请公开了一种复合隔膜的制备方法及其复合隔膜及应用,涉及二次电池技术领域。本申请通过采用固体粉末静电喷涂技术将多孔纳米陶瓷均匀地喷涂在亚固态耐热层上,避免了多孔纳米陶瓷在制浆过程吸附粘接剂、在涂覆烘干过程被胶膜包覆,形成的多孔纳米涂层对涂层整体透气性无影响,解决现有的复合隔膜涂覆多孔纳米陶瓷材料后导致涂层整体透气性及电解液浸润性差的问题。



1. 一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,包括:
将耐热层浆料涂覆在基膜的至少一侧表面上,并进行预烘烤处理,形成亚固态的耐热层;
采用固体粉末静电喷涂技术,将多孔纳米陶瓷均匀地喷涂在亚固态的所述耐热层上,形成多孔纳米涂层;
将亚固态的所述耐热层烘干固化,制得所述复合隔膜。
2. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述基膜为聚丙烯薄膜、聚乙烯薄膜或聚乙烯/聚丙烯复合薄膜。
3. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述基膜的厚度为5-16 μm 。
4. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述耐热层浆料包括陶瓷颗粒、稳定剂、粘结剂、润湿剂和分散剂。
5. 根据权利要求4所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述陶瓷颗粒的粒径为0.3-0.6 μm 。
6. 根据权利要求4所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述稳定剂占所述陶瓷颗粒的0.5-5wt%。
7. 根据权利要求4所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述粘结剂占所述陶瓷颗粒的0.5-8wt%。
8. 根据权利要求4所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述润湿剂占所述陶瓷颗粒的0.1-2wt%。
9. 根据权利要求4所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述分散剂占所述陶瓷颗粒的0.1-2wt%。
10. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述耐热层的厚度为0.5-2 μm 。
11. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,通过预烘烤处理去除所述耐热层中40-60%的水分。
12. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述预烘烤处理的温度为40-50 $^{\circ}\text{C}$,所述预烘烤处理的时间为3-8s。
13. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述多孔纳米涂层的厚度为0.1-0.3 μm 。
14. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述多孔纳米涂层的覆盖率为90-100%。
15. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述多孔纳米陶瓷为多孔纳米氧化铝、多孔纳米氧化硅、多孔氧化钛、多孔配位聚合物、多孔勃姆石、多孔氢氧化铝、多孔氧化锌中的一种或多种。
16. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述多孔纳米陶瓷的粒径为80-250nm。
17. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述多孔纳米陶瓷的孔径为10-80nm。

18. 根据权利要求1所述的一种复合隔膜的制备方法,其特征在于,所述多孔纳米陶瓷的孔隙率为40-70%。

19. 一种复合隔膜,其特征在于,采用如权利要求1-18中的任一项所述的一种复合隔膜的制备方法制成。

20. 一种如权利要求19所述的复合隔膜在锂电池上的应用。

一种复合隔膜的制备方法及其复合隔膜及应用

技术领域

[0001] 本申请涉及二次电池技术领域,特别涉及一种复合隔膜的制备方法及其复合隔膜及应用。

背景技术

[0002] 随着新能源技术的发展,锂电行业发展得比较迅速。隔膜作为电池的四大组成之一,在正负极之间起到阻隔作用,为锂离子穿梭正负极之间提供通道,而阻断电子流通。

[0003] 由于隔膜自身的耐热性能差,为防止电池异常升温、隔膜受热收缩导致正负极短路,常常在隔膜一侧或两侧涂覆一层耐热层,从而增加隔膜的耐热性能。常见的有涂覆一层微米级别的氧化铝、勃姆石、二氧化硅等耐热材质层,但由于微米级别的陶瓷在堆叠时,陶瓷与陶瓷之间的空隙较大,因此整体热收缩相对较大些,为此人们选用小粒径或者纳米级别的陶瓷来涂覆,小粒径或纳米级别的陶瓷在堆叠时,空隙大小减小,堆积紧密性提高,热收缩性能改善较为明显,但涂层的整体透气时间却增加较大。

[0004] 如公开号为CN104269505A的中国发明专利采用纳米氧化铝和纳米硫酸钡混合涂覆,所得涂覆隔膜热收缩相对基膜改善非常明显,但涂层的整体透气时间增加较大。对此,现有技术又引入了介孔纳米陶瓷,介孔纳米陶瓷由于其拥有较多的孔洞,为气体透过提高通道,而且其比表面张力相对同等粒径纳米陶瓷大很多,对电解液具有较强吸附作用,并且其内部孔道可以存储电解液,可提高电池的循环性能。如公开号为CN110416472A的中国发明专利申请采用介孔二氧化硅微球为主材涂覆锂电隔膜,而公开号为CN111969161A的中国发明专利申请采用一种改性的介孔氧化铝为主材涂覆锂电隔膜。从理论上讲,涂层中引入介孔陶瓷,是可以降低涂层的整体透气增加时间,但由于介孔陶瓷其比表面张力较大,在制浆过程中,容易吸附粘结剂,导致孔洞被堵,在涂覆烘干过程中,粘结剂在失去水后,形成一层薄薄的胶膜并包覆在介孔陶瓷表面,导致介孔通道被堵死,因而失去了高比表面张力特性,涂层缺少了气体透过的通道,且吸附电解液的功能也大大降低,

因此,采用多孔纳米陶瓷的复合隔膜,其涂层整体透气性相对较差,电解液浸润性也较差。

发明内容

[0005] 本申请的目的是提供一种复合隔膜的制备方法及其复合隔膜及应用,解决复合隔膜涂覆多孔纳米陶瓷材料后导致涂层整体透气性及电解液浸润性差的问题。

[0006] 为实现上述目的,本申请实施例采用以下技术方案:一种复合隔膜的制备方法,包括:

将耐热层浆料涂覆在基膜的至少一侧表面上,并进行预烘烤处理,形成亚固态耐热层;

采用固体粉末静电喷涂技术,将多孔纳米陶瓷均匀地喷涂在所述亚固态耐热层上,形成多孔纳米涂层;

将所述亚固态耐热层烘干固化,制得所述复合隔膜。

[0007] 在上述技术方案中,本申请实施例通过采用固体粉末静电喷涂技术将多孔纳米陶瓷均匀地喷涂在亚固态耐热层上,避免了多孔纳米陶瓷在制浆过程吸附粘接剂、在涂覆烘干过程被胶膜包覆,形成的多孔纳米涂层对涂层整体透气无影响。此外,多孔纳米陶瓷由于比表面张力大,对电解液的浸润性极强,提高了隔膜对电解液的浸润性;同时,多孔纳米陶瓷的多孔通道不仅能提供空间存储电解液,又能为锂离子的穿梭提供通道,不影响锂离子的穿梭。

[0008] 进一步地,根据本申请实施例,其中,基膜为聚丙烯薄膜、聚乙烯薄膜或聚乙烯/聚丙烯复合薄膜。

[0009] 进一步地,根据本申请实施例,其中,基膜的厚度为5-16 μm 。

[0010] 进一步地,根据本申请实施例,其中,耐热层浆料包括陶瓷颗粒、稳定剂、粘结剂、润湿剂和分散剂。

[0011] 进一步地,根据本申请实施例,其中,陶瓷颗粒的粒径为0.3-0.6 μm 。

[0012] 进一步地,根据本申请实施例,其中,稳定剂占所述陶瓷颗粒的0.5-5wt%。

[0013] 进一步地,根据本申请实施例,其中,粘结剂占所述陶瓷颗粒的0.5-8wt%。

[0014] 进一步地,根据本申请实施例,其中,润湿剂占所述陶瓷颗粒的0.1-2wt%。

[0015] 进一步地,根据本申请实施例,其中,分散剂占所述陶瓷颗粒的0.1-2wt%。

[0016] 进一步地,根据本申请实施例,其中,耐热层的厚度为0.5-2 μm 。

[0017] 进一步地,根据本申请实施例,其中,通过预烘烤处理去除所述耐热层中40-60%的水分。

[0018] 进一步地,根据本申请实施例,其中,预烘烤处理的温度为40-50 $^{\circ}\text{C}$,预烘烤处理的时间为3-8s。

[0019] 进一步地,根据本申请实施例,其中,多孔纳米涂层的厚度为0.1-0.3 μm 。

[0020] 进一步地,根据本申请实施例,其中,多孔纳米涂层的覆盖率为90-100%。

[0021] 进一步地,根据本申请实施例,其中,多孔纳米陶瓷为多孔纳米氧化铝、多孔纳米氧化硅、多孔氧化钛、多孔配位聚合物、多孔勃姆石、多孔氢氧化铝、多孔氧化锌中的一种或多种。

[0022] 进一步地,根据本申请实施例,其中,多孔纳米陶瓷的粒径为80-250nm。

[0023] 进一步地,根据本申请实施例,其中,多孔纳米陶瓷的孔径为10-80nm。

[0024] 进一步地,根据本申请实施例,其中,多孔纳米陶瓷的孔隙率为40-70%。

[0025] 为了实现上述目的,本申请实施例还公开了一种复合隔膜,采用如上所述的复合隔膜的制备方法制成。

[0026] 为了实现上述目的,本申请实施例还公开了一种复合隔膜的应用。

[0027] 与现有技术相比,本申请具有以下有益效果:本申请通过采用固体粉末静电喷涂技术将多孔纳米陶瓷均匀地喷涂在亚固态耐热层上,避免了多孔纳米陶瓷在制浆过程吸附粘接剂、在涂覆烘干过程被胶膜包覆,形成的多孔纳米涂层对涂层整体透气无影响。此外,多孔纳米陶瓷由于比表面张力大,对电解液的浸润性极强,提高了隔膜对电解液的浸润性;同时,多孔纳米陶瓷的多孔通道不仅能提供空间存储电解液,又能为锂离子的穿梭提供通道,不影响锂离子的穿梭。

附图说明

[0028] 下面结合附图和实施例对本申请进一步说明。

[0029] 图1是本申请中一种复合隔膜的结构示意图。

[0030] 图2是多孔纳米陶瓷的结构示意图。

[0031] 附图中:1、多孔纳米涂层;2、耐热层;3、基膜;4、孔洞;5、多孔纳米陶瓷。

具体实施方式

[0032] 为了使本发明的目的、技术方案进行清楚、完整地描述,及优点更加清楚明白,以下结合附图对本发明实施例进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,仅仅用以解释本发明实施例,并不用于限定本发明实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0033] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语“中心”、“中”、“上”、“下”、“左”、“右”、“内”、“外”、“顶”、“底”、“侧”、“竖直”、“水平”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。此外,术语“一”、“第一”、“第二”、“第三”、“第四”、“第五”、“第六”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0034] 在本发明的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体的连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0035] 出于简明和说明的目的,实施例的原理主要通过参考例子来描述。在以下描述中,很多具体细节被提出用以提供对实施例的彻底理解。然而明显的是,对于本领域普通技术人员,这些实施例在实践中可以不限于这些具体细节。在一些实例中,没有详细地描述公知方法和结构,以避免不必要地使这些实施例变得难以理解。另外,所有实施例可以互相结合使用。

[0036] 如图1-2所示,本申请公开了一种复合隔膜,该复合隔膜包括基膜3、耐热层2和多孔纳米涂层1,其中,多孔纳米涂层1包括多孔纳米陶瓷5,多孔纳米陶瓷5上具有若干孔洞4。具体的,复合隔膜采用以下步骤制成:

将耐热层浆料涂覆在基膜的至少一侧表面上,并进行预烘烤处理,形成亚固态的耐热层;

采用固体粉末静电喷涂技术,将多孔纳米陶瓷均匀地喷涂在亚固态的耐热层上,形成多孔纳米涂层;

将亚固态的耐热层烘干固化,制得复合隔膜。

[0037] 在上述技术方案中,本申请通过采用固体粉末静电喷涂技术将多孔纳米陶瓷均匀地喷涂在亚固态耐热层上,避免了多孔纳米陶瓷在制浆过程吸附粘接剂、在涂覆烘干过程被胶膜包覆,形成的多孔纳米涂层对涂层整体透气无影响。此外,多孔纳米陶瓷由于比表面

张力大,对电解液的浸润性极强,提高了隔膜对电解液的浸润性;同时,多孔纳米陶瓷的多孔通道不仅能提供空间存储电解液,又能为锂离子的穿梭提供通道,不影响锂离子的穿梭。

[0038] 具体的,基膜为聚丙烯薄膜、聚乙烯薄膜或聚乙烯/聚丙烯复合薄膜,厚度为5-16 μ m。

[0039] 耐热层浆料包括陶瓷颗粒、稳定剂、粘结剂、润湿剂和分散剂。其中,陶瓷颗粒的粒径为0.3-0.6 μ m,具体采用小粒径氧化铝、小粒径氧化硅、小粒径勃姆石、小粒径氧化钛、小粒径氧化锆等其中一种或多种。稳定剂占陶瓷颗粒的0.5-5wt%,具体采用明胶、羟乙基纤维素、甲基纤维素、聚丙烯酸钠、黄原胶、 β -环状糊精、羧甲基纤维素钠等其中一种或多种。粘结剂占陶瓷颗粒的0.5-8wt%,具体采用丙烯酸、丁苯橡胶、苯乙烯、聚丙烯酸酯等其中一种或多种。润湿剂占陶瓷颗粒的0.1-2wt%,具体采用十二烷基硫酸钠、脂肪醇、水溶性氮酮、环氧乙烷、丁基萘磺酸钠盐、壬基酚聚氧乙烯醚等其中一种或多种。分散剂占所述陶瓷颗粒的0.1-2wt%,具体采用焦磷酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、烷基芳基磷酸盐、烷基苯磺酸盐、聚羧酸盐等其中一种或多种。

[0040] 耐热层浆料采用以下方法制备而成:取纳米陶瓷、去离子水、分散剂高速1500rpm搅拌60min;加稳定剂高速1500rpm搅拌60min;加粘结剂、抽真空-0.6MPa、高速1000rpm搅拌60min;加入润湿剂低速200rpm搅拌30min得耐热层浆料。

[0041] 将制得的耐热层浆料通过微凹版技术涂覆在基膜上,再经过40-50 $^{\circ}$ C、3-8s的预烘烤处理,去除所述耐热层中40-60%的水分,形成亚固态的耐热层。耐热层的厚度为0.5-2 μ m。

[0042] 此外,多孔纳米陶瓷为多孔纳米氧化铝、多孔纳米氧化硅、多孔氧化钛、多孔配位聚合物、多孔勃姆石、多孔氢氧化铝、多孔氧化锌中的一种或多种。多孔纳米陶瓷的粒径为80-250nm,孔径为10-80nm,孔隙率为40-70%。喷涂形成的多孔纳米涂层的厚度为0.1-0.3 μ m,覆盖率为90-100%。

下面同列举实施例及对比例对本申请进行进一步的说明,但本申请并不限于这些实施例。

[0043] 【实施例1】

制备耐热层浆料:取100份D50为0.45 μ m的纳米氧化铝、350份去离子水、1份焦磷酸钠混合,高速1500rpm搅拌60min;加入3份羧甲基纤维素钠,高速1500rpm搅拌60min;加入4份丁苯橡胶,高速1000rpm搅拌60min;加入1份环氧乙烷,慢速200rpm搅拌30min,得耐热层浆料;

涂覆:使用微凹版涂覆技术将成品浆料涂覆在捷力PE-7 μ m隔膜上,涂覆厚度1 μ m,用45 $^{\circ}$ C对涂覆隔膜进行预烘烤6s,使涂覆隔膜去除50%水分,得到亚固态的耐热层;

喷涂烘干:采用固体粉末静电喷涂技术,将粒径D50为90nm、孔径为18nm、孔隙率为68%的多孔纳米氧化铝喷涂在亚固态耐热层上,进一步将涂层烘干,喷涂多孔纳米涂层厚度0.1 μ m,喷涂覆盖92%,喷涂面密度0.10g/m²;

测试制得的复合隔膜的透气性、热收缩性能、浸润性、保液率、隔膜在电池端的容量保持率。

[0044] 【实施例2】

本实施例中的耐热层厚度为1.5 μ m,多孔纳米氧化铝为D50为230nm、孔径为75nm、孔隙率为45%,多孔纳米涂层厚度为0.3 μ m,覆盖率为95%,面密度0.5g/m²,其余同实施例1。

[0045] 【实施例3】

本实施例中的耐热层厚度为2 μm ，多孔纳米氧化铝为D50为160nm、孔径为55nm、孔隙率为60%，多孔纳米涂层厚度0.2 μm ，覆盖率为100%，面密度0.3g/m²，其余同实施例1。

[0046] 【对比例1】

按实施例1的步骤配置耐热层浆料，使用微凹版技术，在捷力PE-7 μm 基膜上涂覆一层2 μm 耐热层，然后烘干，收卷得复合隔膜，测试相应性能。

[0047] 【对比例2】

将对比例1中纳米陶瓷换成相同粒径为0.45 μm 的多孔纳米氧化铝，孔径50nm、孔隙率46%，其余同对比例1，涂层厚度2 μm 。

[0048] 【对比例3】

取D50为200nm、孔径55nm、孔隙率55%的多孔纳米氧化铝取代实施例1制备耐热层浆料步骤中的纳米氧化铝，其余步骤同实施例1制备耐热层浆料步骤，配置多孔纳米氧化铝浆料；

通过微凹版涂覆技术，将多孔纳米氧化铝浆料满涂在对比例1所得的涂覆隔膜的耐热涂层上，烘干，收卷得到涂覆隔膜，多孔纳米氧化铝涂层厚度0.3 μm ，面密度0.45g/m²，测试相应性能。

[0049] 【性能测试方法】

透气增长值：100ml气体通过固定面积隔膜所需时间；

热收缩性能：隔膜用烘箱130℃烘烤1h，测试隔膜MD/TD收缩率；

浸润性：取2 μl 锂盐电解液（EC:EMC:DEC=3:5:2、LiPF₆=1mol/L），一次性滴到复合隔膜涂覆面上，使用光学接触角测量仪SDC-100S（东莞市晟鼎精密仪器有限公司），测试电解液与涂覆隔膜瞬间的接触角，接触角越小浸润性越高；

保液能力：取10cm*10cm隔膜室温浸泡在锂盐电解液（EC:EMC:DEC=3:5:2、LiPF₆=1mol/L）中24h，测试前后隔膜重量，隔膜吸液率=（隔膜浸泡后质量-浸泡前质量）/隔膜浸泡前质量*100%；

容量保持率：电池在0.4C充放电下循环150次，测试循环前后的容量，容量保持率=循环后容量/循环前容量。

[0050] 测试结果汇总至表1。

[0051] 表1

		捷力PE-7 μm 隔膜	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2	对比例3
透气s/100cc		158	162	163	166	165	164	199
热收缩性能 (130℃/h)	MD%	22.7	1.0	0.8	0.5	0.6	0.7	0.6
	TD%	19.8	0.9	0.7	0.4	0.5	0.5	0.5
浸润性(接触角 $^{\circ}$)		30.819	5.037	3.610	4.070	27.120	24.877	23.243
单位涂层保液率(%)		13	43	60	51	23	27	28
容量保持率(%)		92.8	97.2	98.4	97.9	93.8	93.8	94.3

由表1可知，对比实施例1-3和对比例1、对比例3，采用固体粉末静态喷涂多孔纳米氧化铝，对涂层整体透气不影响，而采用传统多孔纳米氧化铝和粘结剂混合制浆方法涂覆多孔纳米氧化铝涂层，涂层透气时间增长较大。

[0052] 同时,实施例1-3制得的复合隔膜由于其多孔纳米涂层中多孔纳米氧化铝仍保持着多孔结构,其比表面张力较大,电解液滴入涂覆隔膜上时,瞬间被多孔纳米氧化铝所吸附,因此接触角较小,对比例1中使用小粒径氧化铝,其对电解液的浸润性较差,而对比例2和对比例3中的多孔纳米氧化铝孔洞被粘结剂所堵塞和包覆,失去了多孔纳米氧化铝的高比表面张力特性,因此其吸附电解液的能力较低。

[0053] 同样的,实施例1-3中的复合隔膜吸液率均较强,对比例1采用的普通小粒径氧化铝涂层对电解液的吸附弱,对比例2和对比例3中的多孔纳米氧化铝孔洞被粘结剂所堵塞和包覆,其存储电解液能力较差。

[0054] 进一步的,实施例1-3由于多孔纳米氧化铝能够存储一定的电解液,提高了电池的容量保持率,缓解了循环的衰减,对比例1采用的普通小粒径氧化铝涂层对电解液的吸附弱,容量保持率低,对比例2和对比例3由于其多孔纳米氧化铝孔洞被粘结剂所堵塞和包覆,存储电解液能力下降,容量保持率也相应较差。

[0055] 综上,本申请采用固体粉末静态喷涂技术将多孔纳米陶瓷喷涂在耐热层上,所得的复合隔膜具有热收缩性能好、涂层透气增加时间少、电解液浸润性高、电池容量保持率高等特点。

[0056] 尽管上面对本申请说明性的具体实施方式进行了描述,以便于本技术领域的技术人员能够理解本申请,但是本申请不仅限于具体实施方式的范围,对本技术领域的普通技术人员而言,只要各种变化只要在所附的权利要求限定和确定的本申请精神和范围内,一切利用本申请构思的申请创造均在保护之列。

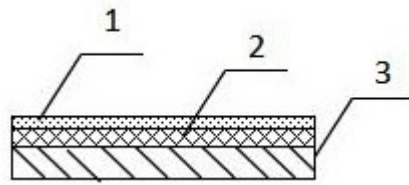


图1

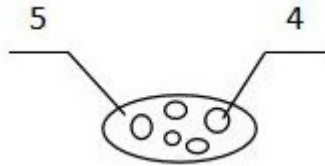


图2