



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 119898103 B

(45) 授权公告日 2025. 07. 01

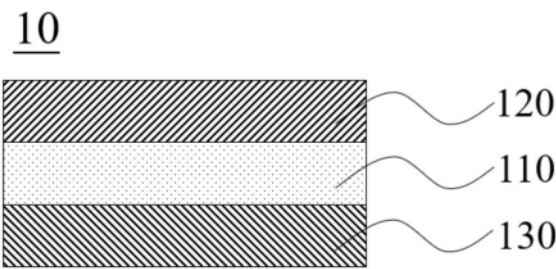
(21) 申请号 202510389442.8
(22) 申请日 2025.03.31
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 119898103 A
(43) 申请公布日 2025.04.29
(73) 专利权人 江苏英联复合集流体有限公司
 地址 225600 江苏省扬州市高邮市高邮经
 济开发区(马棚街道)波司登大道29-1
 号
(72) 发明人 吴阳 沈光宇 戴新晨 武俊伟
 翁伟嘉
(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限
 公司 44224
 专利代理师 陈金普
(51) Int.Cl.
 B32B 27/36 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)
C23C 14/20 (2006.01)
C23C 14/54 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
B32B 27/42 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
C08L 67/02 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 115322534 A,2022.11.11
 审查员 崔海星

权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称
 聚合物复合膜、复合集流体及其制备方法、
 正极及其应用

(57) 摘要
 本申请涉及电化学技术领域,具体涉及聚合
物复合膜、复合集流体及其制备方法、正极及其
应用。本申请的聚合物复合膜包括聚合物基层以
及分别设置于聚合物基层相对两侧表面上的第
一改性层和第二改性层;聚合物基层的材料包括
聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-环
己烷二甲醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环
己烷二甲醇酯中的一种或多种;第一改性层和第
二改性层的组分各自独立地包括:功能化聚合物
材料;功能化聚合物材料包括聚萘二甲酸乙二醇
酯、聚己二酰间苯二胺、液晶聚合物、聚甲醛、聚
苯硫醚和聚苯醚中的一种或多种。本申请的聚合
物复合膜在受较强外力破坏时可以有效断开,进
而能够有效阻止电池热失控的发生。



CN 119898103 B

1. 一种聚合物复合膜, 其特征在于, 所述聚合物复合膜包括聚合物基层以及分别设置于所述聚合物基层相对两侧表面上的第一改性层和第二改性层;

所述聚合物基层的材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯中的一种或多种;

所述第一改性层和所述第二改性层的组分各自独立地包括: 功能化聚合物材料;

所述功能化聚合物材料包括聚萘二甲酸乙二醇酯、聚己二酰间苯二胺和聚苯硫醚中的一种或多种;

所述第一改性层和所述第二改性层的制备原料各自独立地还包括: 成核剂; 所述聚合物基层的制备原料不包括成核剂;

所述聚合物复合膜还包括: 第一导热层和第二导热层;

其中, 所述第一导热层设置于所述第一改性层背离所述聚合物基层的一侧表面上;

所述第二导热层设置于所述第二改性层背离所述聚合物基层的一侧表面上。

2. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜, 其特征在于, 所述第一改性层和所述第二改性层的组分各自独立地包括: 聚对苯二甲酸酯类聚合物、抗粘连剂及功能化聚合物材料。

3. 根据权利要求2所述的聚合物复合膜, 其特征在于, 所述第一改性层和所述第二改性层的制备原料各自独立地包括: 质量比为(1~5):(95~99)的抗粘连母料和改性母料;

所述抗粘连母料包括所述聚对苯二甲酸酯类聚合物和所述抗粘连剂;

其中, 所述抗粘连母料中, 所述抗粘连剂与聚对苯二甲酸酯类聚合物的质量比为(0.1~5):(95~99.9);

所述改性母料包括所述聚对苯二甲酸酯类聚合物和所述功能化聚合物材料;

其中, 所述改性母料中, 所述功能化聚合物材料与聚对苯二甲酸酯类聚合物的质量比为(20~60):(40~80)。

4. 根据权利要求2或3所述的聚合物复合膜, 其特征在于, 所述聚对苯二甲酸酯类聚合物包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯中的一种或多种;

和/或, 所述抗粘连剂包括二氧化硅、玻璃微珠、碳酸钙和滑石粉中的一种或多种。

5. 根据权利要求1-3任一所述的聚合物复合膜, 其特征在于, 所述聚合物复合膜具有如下特征中的一种或多种:

(1) 所述第一改性层和所述聚合物基层的厚度比为(0.6~1.4):(3.2~4.8);

(2) 所述第二改性层和所述聚合物基层的厚度比为(0.6~1.4):(3.2~4.8)。

6. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜, 其特征在于, 所述第一改性层和所述第二改性层的制备原料各自独立地还包括: 成核剂; 所述成核剂具有如下特征中的一种或多种:

(1) 所述成核剂和所述功能化聚合物材料的质量比为(1~5):(20~60);

(2) 所述成核剂包括碳酸钙、层状双金属盐氢氧化物、氮化硼、氧化锌、二亚苄基山梨糖醇和芳基二甲酰胺中的一种或多种。

7. 一种复合集流体, 其特征在于, 所述复合集流体包括权利要求1~6任一项所述的聚合物复合膜, 以及设置于所述聚合物复合膜至少一侧表面上的金属层。

8. 根据权利要求7所述的复合集流体, 其特征在于, 所述金属层的材料包括铝和铝合金中的一种或多种;

和/或,所述金属层的厚度为 $0.8\mu\text{m}\sim 1.2\mu\text{m}$ 。

9.一种权利要求7或8所述的复合集流体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将所述金属层的材料真空蒸镀在所述聚合物复合膜的至少一侧表面上,制备所述复合集流体;

其中,所述真空蒸镀的工艺参数具有如下特征中的一种或多种:

- (1)所述金属层的材料的送丝速度为 $400\text{mm}/\text{min}\sim 500\text{mm}/\text{min}$;
- (2)所述真空蒸镀的蒸镀速率为 $10\text{m}/\text{min}\sim 20\text{m}/\text{min}$;
- (3)所述真空蒸镀的蒸镀功率为 $7\text{kW}\sim 12\text{kW}$;
- (4)所述真空蒸镀的主辊温度为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$;
- (5)所述真空蒸镀的收卷张力、放卷张力各自独立地为 $100\text{N}\sim 300\text{N}$;
- (6)所述真空蒸镀的热源与所述聚合物复合膜的距离为 $250\text{mm}\sim 350\text{mm}$ 。

10.一种正极,其特征在于,包括权利要求7或8所述的复合集流体。

11.一种电池,其特征在于,包括权利要求10所述的正极。

12.一种用电装置,其特征在于,包括权利要求11所述的电池。

聚合物复合膜、复合集流体及其制备方法、正极及其应用

技术领域

[0001] 本申请涉及电化学技术领域,具体涉及聚合物复合膜、复合集流体及其制备方法、正极及其应用。

背景技术

[0002] 当前动力电池普遍以高能量密度以及高倍率作为其迭代开发的目标,但是锂离子电池的能量密度越高其安全性越差,容易引发热失控现象,因而严重制约了动力电池在新能源领域的进一步发展。电池热失控的类型中,负极材料-正极材料短路以及正极集流体和正极材料内部短路等均与正极集流体具有直接关联作用。

[0003] 目前,复合集流体凭借其高安全性、低成本、高能量密度等优势,有望逐步替代传统集流体,现有的正极复合集流体主要由聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基膜和铝金属层组成。其中,PET自身的绝缘性能使电池在热失控等情况下能够减少短路的风险。但是正极复合集流体的延伸率一般超过80%,其过高的断裂延伸率使得正极复合集流体在受到外力破坏时无法及时断开,持续为电池内部异常反应提供通路,这对于控制电池热失控是不利的。所以适量降低正极复合集流体的延伸率,可以阻止电池热失控的发生。

发明内容

[0004] 基于此,本申请提供一种聚合物复合膜、复合集流体及其制备方法、正极及其应用。本申请提供的聚合物复合膜的延伸率较低,将其用作正极集流体基膜时能够有效阻止电池热失控的发生。

[0005] 本申请的第一方面,提供一种聚合物复合膜,所述聚合物复合膜包括聚合物基层以及分别设置于所述聚合物基层相对两侧表面上的第一改性层和第二改性层;

[0006] 所述聚合物基层的材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯中的一种或多种;

[0007] 所述第一改性层和所述第二改性层的组分各自独立地包括:功能化聚合物材料;

[0008] 所述功能化聚合物材料包括聚萘二甲酸乙二醇酯、聚己二酰间苯二胺、液晶聚合物、聚甲醛、聚苯硫醚和聚苯醚中的一种或多种。

[0009] 在其中一个实施例中,所述第一改性层和所述第二改性层的组分各自独立地包括:聚对苯二甲酸酯类聚合物、抗粘连剂及功能化聚合物材料。

[0010] 在其中一个实施例中,所述第一改性层和所述第二改性层的制备原料各自独立地包括:质量比为(1~5):(95~99)的抗粘连母料和改性母料;

[0011] 所述抗粘连母料包括所述聚对苯二甲酸酯类聚合物和所述抗粘连剂;

[0012] 其中,所述抗粘连母料中,所述抗粘连剂与聚对苯二甲酸酯类聚合物的质量比为(0.1~5):(95~99.9);

[0013] 所述改性母料包括所述聚对苯二甲酸酯类聚合物和所述功能化聚合物材料;

[0014] 其中,所述改性母料中,所述功能化聚合物材料与聚对苯二甲酸酯类聚合物的质

量比为(20~60):(40~80)。

[0015] 在其中一个实施例中,所述聚对苯二甲酸酯类聚合物包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯中的一种或多种;

[0016] 和/或,所述抗粘连剂包括二氧化硅、玻璃微珠、碳酸钙和滑石粉中的一种或多种;

[0017] 在其中一个实施例中,所述聚合物复合膜具有如下特征中的一种或多种:

[0018] (1)所述第一改性层和所述聚合物基层的厚度比为(0.6~1.4):(3.2~4.8);

[0019] (2)所述第二改性层和所述聚合物基层的厚度比为(0.6~1.4):(3.2~4.8)。

[0020] 在其中一个实施例中,所述第一改性层和所述第二改性层的制备原料各自独立地还包括:成核剂;所述成核剂具有如下特征中的一种或多种:

[0021] (1)所述成核剂和所述功能化聚合物材料的质量比为(1~5):(20~60);

[0022] (2)所述成核剂包括碳酸钙、层状双金属盐氢氧化物、氮化硼、氧化锌、二亚苄基山梨糖醇和芳基二甲酰胺中的一种或多种。

[0023] 在其中一个实施例中,所述聚合物复合膜还包括:第一导热层和第二导热层;

[0024] 其中,所述第一导热层设置于所述第一改性层背离所述聚合物基层的一侧表面上;

[0025] 所述第二导热层设置于所述第二改性层背离所述聚合物基层的一侧表面上。

[0026] 本申请的第二方面,提供一种复合集流体,所述复合集流体包括本申请第一方面任一项实施例所述的聚合物复合膜,以及设置于所述聚合物复合膜至少一侧表面上的金属层。

[0027] 在其中一个实施例中,所述金属层的材料包括铝和铝合金中的一种或多种;

[0028] 和/或,所述金属层的厚度为 $0.8\mu\text{m}$ ~ $1.2\mu\text{m}$ 。

[0029] 本申请的第三方面,提供一种本申请第二方面所述的复合集流体的制备方法,包括以下步骤:

[0030] 将所述金属层的材料真空蒸镀在所述聚合物复合膜的至少一侧表面上,制备所述复合集流体;

[0031] 其中,所述真空蒸镀的工艺参数具有如下特征中的一种或多种:

[0032] (1)所述金属层的材料的送丝速度为400mm/min~500mm/min;

[0033] (2)所述真空蒸镀的蒸镀速率为10m/min~20m/min;

[0034] (3)所述真空蒸镀的蒸镀功率为7kW~12kW;

[0035] (4)所述真空蒸镀的主辊温度为 -20°C ~ 0°C ;

[0036] (5)所述真空蒸镀的收卷张力、放卷张力各自独立地为100N~300N;

[0037] (6)所述真空蒸镀的热源与所述聚合物复合膜的距离为250mm~350mm。

[0038] 本申请的第四方面,提供一种正极,包括第二方面所述的复合集流体。

[0039] 本申请的第五方面,提供一种电池,包括第四方面所述的正极。

[0040] 本申请的第六方面,提供一种用电装置,包括第五方面所述的电池。

[0041] 本申请提供的聚合物复合膜至少具有以下有益效果:

[0042] 本申请提供的聚合物复合膜中包括分别设置于聚合物基层相对两侧表面上的第一改性层和第二改性层,第一改性层和第二改性层的组分包括特定种类的功能化聚合物材

料,其中,特定种类的功能化聚合物材料和特定材料的聚合物基层的相互协同下,使得第一改性层和第二改性层能够在聚合物基层表面形成具有较低的断裂延伸率和较高抗张强度的膜层。进一步地,第一改性层和第二改性层较低的断裂延伸率,使得本申请的聚合物复合膜作为电池集流体基膜使用时,在受到电池碰撞或击穿等破坏的外力作用下,可以较为容易的发生断裂,进而可以及时切断电池内部异常电流通路,使电池形成多个断路,进而有效避免因持续供电引发的电池热失控,显著提升电池的安全性能。

附图说明

[0043] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单的介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0044] 图1为本申请一示例提供的聚合物复合膜的结构示意图;

[0045] 图2为本申请另一示例提供的聚合物复合膜的结构示意图;

[0046] 图3为本申请一示例提供的正极集流体的结构示意图;

[0047] 图4为本申请另一示例提供的正极集流体的结构示意图。

[0048] 图中,10-聚合物复合膜;110-聚合物基层;120-第一改性层;130-第二改性层;140-第一导热层;150-第二导热层;160-第一金属层;170-第二金属层。

具体实施方式

[0049] 以下结合具体实施例对本申请的聚合物复合膜、复合集流体及其制备方法、正极及其应用作进一步完整、清楚的描述。本申请可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施方式。相反地,提供这些实施方式的目的是使对本申请公开内容理解更加透彻全面。

[0050] 当前动力电池普遍以高能量密度以及高倍率作为其迭代开发的目标,于此同步带来的是高能量密度下动力电池迫切需要高安全的需求。本申请发现,正极片在电池充放电过程中处于较高的电位,并参与复杂的氧化还原反应,其化学稳定性对电池热稳定性至关重要;高能量密度的正极材料往往活性更高、更易发生热失控,且正极材料的比容量、结构稳定性等直接影响电池的能量密度和循环性能,一旦正极材料出现结构崩塌等问题,不仅会导致电池性能下降,还可能引发内部短路等严重安全事故;此外,正极材料与电解液的界面反应也可能产生气体、热量等,进一步威胁电池的安全。所以相比负极片等其他电池组件,正极片对动力电池安全性的影响更大。

[0051] 正极集流体是正极片的重要组成部分。目前,正极集流体铝箔主要采用“金属-高分子材料-金属”的三明治结构,以PET高分子材料作为中间层,上下两层沉积铝或者铜金属,构成金属导电层。纯铝材料的延伸率在10%~30%,PET材料的延伸率一般超过80%,复合集流体铝箔整体的断裂延伸率主要由PET膜材决定,过高的断裂延伸率使得复合铝箔在收外力破坏时无法即时断开,这对于控制电池热失控是不利的,所以降低复合集流体延伸率,可以阻止电池热失控的发生。

[0052] 基于此,本申请的第一方面,参阅图1,提供一种聚合物复合膜10,所述聚合物复合

膜10包括聚合物基层110以及分别设置于所述聚合物基层110相对两侧表面上的第一改性层120和第二改性层130。

[0053] 所述聚合物基层110的材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯中的一种或多种。

[0054] 所述第一改性层和所述第二改性层的组分各自独立地包括：功能化聚合物材料。

[0055] 所述功能化聚合物材料包括聚萘二甲酸乙二醇酯、聚己二酰间苯二胺、液晶聚合物、聚甲醛、聚苯硫醚和聚苯醚中的一种或多种。

[0056] 液晶聚合物LCP是一种由液晶分子和聚合物基质组成的高分子材料。其结构主要由两部分组成：刚性棒状结构的液晶基元和柔性链状结构的聚合物骨架。刚性棒状LCP具有自发取向的特征，且由于LCP是一种链间堆积结构紧密的直链聚合物，表现出高强度、高模量，突出的耐热性以及优异的尺寸稳定性。

[0057] 本申请提供的聚合物复合膜，可以作为复合集流体的基膜，其能够有效降低PET材料的延伸率，所以能够有效阻止电池热失控的发生。具体地，本申请提供的聚合物复合膜中包括分别设置于聚合物基层相对两侧表面上的第一改性层和第二改性层，第一改性层和第二改性层的组分包括特定种类的功能化聚合物材料，其中，特定种类的功能化聚合物材料和特定材料的聚合物基层的相互协同下，使得第一改性层和第二改性层能够在聚合物基层表面形成具有较低的断裂延伸率和较高抗张强度的膜层。另外，发明人发现通过在聚合物基层相对两侧表面上设置第一改性层和第二改性层，一方面可以保留聚合物复合膜的成膜性，防止复合膜在拉膜过程中因刚性过大而破膜，另一方面，改性层在拉膜阶段并不能实现较高的结晶度，将改性层设置在聚合物基层的表面有利于后续在制备复合集流体蒸镀的热处理阶段使其进一步结晶，进而降低延伸率，且聚合物基层表层设置的改性层能够显著提升复合膜的耐温性，在较高的热处理条件下，能够保证较高的结晶度，并防止复合膜的热收缩、变形。进一步地，第一改性层和第二改性层较低的断裂延伸率，使得本申请的聚合物复合膜作为电池集流体基膜使用时，在受到外力作用下，可以较为容易的发生断裂，进而可以及时切断电池内部异常电流通路，有效避免因持续供电引发的电池热失控，显著提升电池的安全性能。

[0058] 此外，第一改性层和第二改性层的加入还能够增强与金属层的结合力，且本申请的聚合物复合膜能够降低其热收缩性能，有利于蒸镀镀膜制备金属层的工序。

[0059] 优选地，所述功能化聚合物材料包括聚萘二甲酸乙二醇酯、聚己二酰间苯二胺和聚苯硫醚中的一种或多种。聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)结构与PET相似，其中刚性更大的萘环代替了PET中的苯环，由于萘环比苯环具有更稳定的共振结构，所以PEN分子链的刚性更大，其玻璃化转变温度、结晶温度和熔点均比PET高。此外，PEN的拉伸强度比PET高35%，弯曲模量高50%左右，成型热收缩性小，尺寸稳定性好。

[0060] 更为优选地，所述功能化聚合物材料包括聚己二酰间苯二胺和聚苯硫醚中的一种或多种。

[0061] 聚己二酰间苯二胺(MXD6)是一种半结晶的半芳香族聚酰胺，MXD6主链上有刚性的间苯基团，且分子链中的酰胺基团可以形成分子间氢键，具有尺寸稳定性高，吸湿率低、刚性强、使用温度范围广、热膨胀系数小等优点，苯环结构的存在使MXD6韧性变差，缺口冲击强度只有20J/m左右，是一种硬而脆的材料。

[0062] 在其中一个示例中,所述第一改性层和所述第二改性层的组分各自独立地包括:聚对苯二甲酸酯类聚合物、抗粘连剂及功能化聚合物材料。

[0063] 进一步地,所述第一改性层和所述第二改性层的制备原料各自独立地包括:质量比为(1~5):(95~99)的抗粘连母料和改性母料。

[0064] 其中,所述抗粘连母料中,所述抗粘连剂与聚对苯二甲酸酯类聚合物的质量比为(0.1~5):(95~99.9)。

[0065] 其中,所述改性母料中,所述功能化聚合物材料与所述聚对苯二甲酸酯类聚合物的质量比为(20~60):(40~80)。

[0066] 本申请的制备原料中,选用包括抗粘连剂和聚对苯二甲酸酯类聚合物的抗粘连母料和包括功能化聚合物材料和聚对苯二甲酸酯类聚合物的改性母料。其中,抗粘连母料可以保证聚合物基层和改性层之间的抗粘连效果,又可以保证改性层足够的刚性增强改性效果。改性材料有助于提升改性层的脆性,进而降低改性层的断裂延伸率。可以理解地,本申请中,抗粘连母料和改性母料的质量比包括但不限于1:99、1.5:98.5、2:98、2.5:97.5、3:97、3.5:96.5、4:96、4.5:95.5或5:95,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。若抗粘连母料含量较少,则会导致收放卷时复合膜之间相互粘连,若抗粘连母料含量较多,或导致拉膜时,复合膜易破膜,影响良率。

[0067] 进一步地,抗粘连母料中,所述抗粘连剂与聚对苯二甲酸酯类聚合物的质量比为(0.1~5):(95~99.9)。抗粘连剂含量在此范围内可保证改性层之间足够的抗粘连效果。进一步地,抗粘连剂和聚对苯二甲酸酯类聚合物的质量比包括但不限于0.1:99.9、0.5:99.5、1:99、2:98、3:97、4:96或5:95,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。

[0068] 优选地,所述抗粘连母料中,所述抗粘连剂与聚对苯二甲酸酯类聚合物的质量比为(3~5):(95~97)。

[0069] 进一步地,所述改性母料中,所述功能化聚合物材料和所述聚对苯二甲酸酯类聚合物的质量比为(20~60):(40~80)。功能化聚合物材料的质量百分比在此范围内可保证足够的改性效果,如果功能化聚合物材料添加量稍少,则容易导致改性层的断裂延伸率下降不明显;如果功能化聚合物材料添加量稍多,则会增加聚合物复合膜的破膜风险。示例地,功能化聚合物材料和所述聚对苯二甲酸酯类聚合物的质量比包括但不限于20:80、25:75、30:70、35:65、40:60、45:55、50:50、55:45、或60:40,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。进一步地,功能化聚合物材料和所述聚对苯二甲酸酯类聚合物的质量比(50~60):(40~50)。

[0070] 在其中一个示例中,所述聚对苯二甲酸酯类聚合物包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯中的一种或多种。

[0071] 优选地,所述聚对苯二甲酸酯类聚合物包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0072] 优选地,所述聚合物基层的材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0073] 在其中一个示例中,所述抗粘连剂包括二氧化硅、玻璃微珠、碳酸钙和滑石粉中的一种或多种。

[0074] 在其中一个示例中,所述聚合物基层的厚度为 $3\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 。聚合物基层的厚度处于合理范围时,合适的厚度可以提供理想的机械强度和柔韧性,使复合集流体在电池生产和

使用过程中不易出现破裂、褶皱等问题,增强了结构稳定性;再者,恰当的厚度有利于控制整个复合集流体的重量和成本,在满足性能要求的同时,实现轻量化设计并降低材料成本;此外,精准限定厚度还能优化电池内部的空间布局,提高电池的能量密度,进而提升电池的整体性能。

[0075] 在其中一个示例中,所述第一改性层和所述聚合物基层的厚度比为(0.6~1.4):(3.2~4.8)。限定第一改性层和聚合物基层的厚度比,对于保证改性层对聚合物基层的改性效果,并不影响聚合物复合膜的成膜稳定性具有重要作用。示例地,所述第一改性层和所述聚合物基层的厚度比包括但不限于0.6:4.8、0.8:4.4、1:4、1.2:3.6或1.4:3.2,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。

[0076] 在其中一个示例中,所述第二改性层和所述聚合物基层的厚度比为(0.6~1.4):(3.2~4.8)。进一步地,所述第二改性层和所述聚合物基层的厚度比包括但不限于0.6:4.8、0.8:4.4、1:4、1.2:3.6或1.4:3.2,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。

[0077] 在其中一个示例中,所述第一改性层和所述第二改性层的制备原料各自独立地还包括:成核剂。第一改性层和第二改性层的制备原料中加入成核剂,可以显著加快聚合物复合膜制备过程中的结晶速率,以提高聚合物复合膜的结晶度和机械性能,并降低其延伸率。

[0078] 在其中一个示例中,所述成核剂和所述功能化聚合物材料的质量比为(1~5):(20~60)。合适的质量比能使成核剂更好地发挥异相成核作用,为功能化聚合物材料结晶提供更多的晶核,加快结晶速度,使晶体结构更加规整、细小且均匀,从而提高结晶度,使改性层的断裂延伸率降低。示例地,成核剂和功能化聚合物材料的质量比包括但不限于1:20、2:30、4:50、5:50、5:52、5:56、5:57、5:58或5:60,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。

[0079] 在其中一个示例中,所述成核剂包括碳酸钙、层状双金属盐氢氧化物、氮化硼、氧化锌、二亚苄基山梨糖醇和芳基二甲酰胺中的一种或多种。

[0080] 在其中一个示例中,所述聚合物基层中不包括成核剂。

[0081] 本申请发现,在第一改性层和第二改性层中加入相对过量的成核剂,且不在聚合物基层中加入成核剂时,更利于聚合物复合膜和复合集流体的制备。具体地,在制备聚合物复合膜的过程中,由于伴随着第一改性层、聚合物基膜和第二改性层的制备原料在熔融共混后形成具有特定层状结构的微熔共混料,以及将微熔共混料拉伸处理的步骤,此时拉伸处理能够为第一改性层和第二改性层中的过量成核剂与聚合物基膜相互接触,以及过量成核剂向聚合物基膜中的扩散迁移提供动力,进而使第一改性层、第二改性层中未反应的成核剂进入到聚合物基层中。由于改性层的成核剂进入聚合物基层时已经是拉膜的后半程,此时维持高温的时间较短,成核剂与聚合物基层不会完全反应,而真空蒸镀的过程中会维持较高的温度和较长时间,进入到聚合物基层的成核剂会在蒸镀过程中与聚合物基层进一步结晶,从而适量的降低聚合物基层的延伸率。另外,不将过量成核剂直接加入聚合物基层中,其原因就在于:聚合物基层与成核剂的反应速度快于改性层与成核剂的反应速度,聚合物基层中直接加入成核剂会导致在拉伸制膜的过程中聚合物基层中的成核剂全部反应掉,使复合膜的结晶度过高,这导致聚合物复合膜在制备过程中经过拉伸处理易断膜,进而会导致聚合物复合膜的制备良率下降。同时,当聚合物复合膜作为基膜应用于复合集流体金属层的蒸镀过程时,其也存在难以承受蒸镀的热应力或机械应力,进而易出现断膜的缺点。

[0082] 参阅图2,在其中一个示例中,所述聚合物复合膜还包括:第一导热层140和第二导

热层150。

[0083] 其中,所述第一导热层140设置于所述第一改性层120背离所述聚合物基层110的一侧表面上。

[0084] 所述第二导热层150设置于所述第二改性层130背离所述聚合物基层110的一侧表面上。

[0085] 在其中一个示例中,通过喷涂或磁控溅射的方式设置第一导热层和第二导热层,第一导热层和第二导热层的材料各自独立地选自金属材料、碳基材料和非金属碳化物中的一种或多种。示例地,第一导热层和第二导热层的金属材料包括但不限于铜、铝或银。第一导热层和第二导热层的碳基材料包括但不限于石墨烯或碳纳米管。第一导热层和第二导热层的非金属碳化物材料包括但不限于碳化硅或碳化硼。

[0086] 优选地,设置第一导热层和第二导热层,可以在制备金属层时将热量快速的传递至聚合物基层中,使成核剂能够借助于该热量使聚合物基层发生结晶。

[0087] 在其中一个示例中,所述第一导热层和第二导热层的厚度各自独立地选自30nm~70nm。示例地,第一导热层和第二导热层的厚度包括但不限于30nm、35 nm、40 nm、45 nm、50 nm、55 nm、60 nm、65 nm或70 nm,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。

[0088] 本申请还提供一种聚合物复合膜的制备方法,包括以下步骤:

[0089] 将第一改性层、聚合物基膜和第二改性层和制备原料各自独立地混合,熔融挤出、切片处理后,分别制备得到第一混合料、第二混合料和第三混合料;

[0090] 将第一混合料、第二混合料和第三混合料熔融共混、挤出后,制备共混料;

[0091] 将共混料进行拉伸处理,制备聚合物复合膜。

[0092] 其中,所述聚合物复合膜包括聚合物基层以及分别设置于所述聚合物基层相对两侧表面上的第一改性层和第二改性层。

[0093] 本申请的第二方面,提供一种复合集流体,所述复合集流体包括本申请第一方面任一示例所述的聚合物复合膜,以及设置于所述聚合物复合膜至少一侧表面上的金属层。

[0094] 本申请发现,降低正极集流体而非负极集流体的断裂延伸率,对防止热失控具有积极作用。基于此,在其中一个示例中,所述金属层的材料包括铝和铝合金中的一种或多种。

[0095] 在其中一个示例中,所述金属层包括第一金属层和第二金属层。

[0096] 参阅图3,在其中一个示例中,所述正极集流体包括层叠设置的第一金属层160、第一改性层120、聚合物基层110、第二改性层130和第二金属层170。

[0097] 参阅图4,在其中一个示例中,所述正极集流体包括层叠设置的第一金属层160、第一导热层140、第一改性层120、聚合物基层110、第二改性层130、第二导热层150和第二金属层170。

[0098] 在其中一个示例中,所述金属层的厚度为0.8 μ m~1.2 μ m。该厚度范围可确保金属层具备良好的导电性,能有效降低电池内阻,提升电池的充放电效率和性能稳定性;可以提供足够的机械强度,使复合集流体在电池生产及使用过程中不易出现破裂、变形等问题,增强了整体结构的可靠性。此外,该厚度范围内的金属层和聚合物复合膜的相容性良好,其能够有效保证复合集流体具有较低的断裂延伸率。示例地,金属层的厚度包括但不限于0.8 μ m、

0.9 μm 、1 μm 、1.1 μm 或1.2 μm ,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。

[0099] 本申请的第三方面,提供一种本申请第二方面所述的复合集流体的制备方法,包括以下步骤:

[0100] 将所述金属层的材料真空蒸镀在所述聚合物复合膜的至少一侧表面上,制备所述复合集流体。

[0101] 在其中一个示例中,金属层的材料为铝。示例地,铝的直径为1mm~3mm。

[0102] 示例地,真空蒸镀的设备包括但不限于蒸发舟。更为示例地,真空蒸镀的设备为72组蒸发舟。

[0103] 在其中一个示例中,所述真空蒸镀的工艺参数包括:所述金属层的材料的送丝速度为400mm/min~500mm/min。示例地,金属层的材料的送丝速度包括但不限于400 mm/min、410 mm/min、420 mm/min、430 mm/min、440 mm/min、450 mm/min、460 mm/min、470 mm/min、480 mm/min、490 mm/min或500 mm/min,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。

[0104] 在其中一个示例中,所述真空蒸镀的蒸镀速率为10m/min~20m/min。蒸镀速率在上述范围内可保证生产效率的同时,保证蒸镀成品的良率,并避免生产成本过高。示例地,蒸镀速率包括但不限于10 m/min、12 m/min、15 m/min、18 m/min或20 m/min,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。

[0105] 在其中一个示例中,所述真空蒸镀的蒸镀功率为7kW~12kW。真空蒸镀的蒸镀功率一般为5kW左右,本申请的蒸镀功率在上述范围内可保证足够的热处理效果,如果蒸镀功率过大,则会导致聚合物复合膜热损伤过大,其拉伸强度会显著降低。如果蒸镀功率过小,会导致聚合物复合膜的结晶度不够,导致其延伸率下降不明显。示例地,真空蒸镀的蒸镀功率包括但不限于7 kW、7.5 kW、8 kW、8.5 kW、9 kW、9.5 kW、10 kW、10.5 kW、11kW、11.5kW或12 kW,或上述任意两个点值构成的范围内。

[0106] 在其中一个示例中,所述真空蒸镀的主辊温度为-20 $^{\circ}\text{C}$ ~0 $^{\circ}\text{C}$ 。蒸镀主辊温度在上述范围内与蒸镀功率相互协同,可以保证足够的热处理效果,以防止热处理效果不足、结晶度不够,所导致的聚合物复合膜延伸率较高的缺点。同时,又能够防止蒸镀主辊温度过高,无法及时消散热量,导致的热损伤过大,拉伸强度降低的缺点。示例地,所述真空蒸镀的主辊温度包括但不限于-20 $^{\circ}\text{C}$ 、-18 $^{\circ}\text{C}$ 、-16 $^{\circ}\text{C}$ 、-14 $^{\circ}\text{C}$ 、-12 $^{\circ}\text{C}$ 、-10 $^{\circ}\text{C}$ 、-8 $^{\circ}\text{C}$ 、-6 $^{\circ}\text{C}$ 、-4 $^{\circ}\text{C}$ 、-2 $^{\circ}\text{C}$ 或0 $^{\circ}\text{C}$,或上述任意两个点值构成的范围内。

[0107] 在其中一个示例中,所述真空蒸镀的收卷张力、放卷张力各自独立地为100N~300N。收放卷张力在上述范围内既可加速优化热处理效果,又可以保证良好的收卷效果和外观质量。示例地,所述真空蒸镀的收卷张力、放卷张力各自独立地包括但不限于100N、110N、120N、150N、180N、200N、220N、250N、270N、280N或300N,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。

[0108] 在其中一个示例中,所述真空蒸镀的蒸发舟与所述聚合物复合膜的距离为250mm~350mm。蒸发舟与聚合物复合膜的距离在上述范围内既可保证热处理效果,又可以防止聚合物复合膜热损伤过大。示例地,所述真空蒸镀的蒸发舟与所述聚合物复合膜的距离包括但不限于250mm、270mm、290mm、310mm、330mm或350mm,或上述任意两个点值作为端点值构成的范围内。

[0109] 本申请的第四方面,提供一种正极,包括本申请第二方面所述的复合集流体。

[0110] 本申请的第五方面,提供一种电池,包括第四方面所述的正极。

[0111] 本申请的第六方面,提供一种用电装置,包括第五方面所述的电池。

[0112] 下面进一步具体的实施例以详细说明本申请。同样应理解,以下实施例只用于对本申请进一步说明,不能理解为对本申请保护范围的限制,本领域的技术人员根据本申请的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本申请的保护范围。下述实施例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并不一定要限定与下文实施例的具体数值。

[0113] 实施例1

[0114] 本申请实施例1提供一种聚合物复合膜、复合集流体及其制备方法。

[0115] 聚合物复合膜:聚合物复合膜包括聚合物基层以及分别设置于所述聚合物基层相对两侧表面上的第一改性层和第二改性层;其中,聚合物基层的材料为PET层,厚度为 $6\mu\text{m}$;第一改性层和聚合物基层的厚度比为1.4:3.2,第二改性层和聚合物基层的厚度比为1.4:3.2。其中,第一改性层和第二改性层的制备原料均包括:5:95的抗粘连母料和改性母料。抗粘连母料的组分包括1%的二氧化硅,以及99%的PET材料。改性母料的组分包括60%的聚萘二甲酸乙二醇酯,以及40%的PET材料。

[0116] 复合集流体及其制备方法:采用72组蒸发舟,直径为2mm的铝丝,将铝丝真空蒸镀在聚合物复合膜的两侧表面上,分别制备第一金属层和第二金属层,第一金属层设置在第一改性层背离聚合物基层的一侧表面上,第二金属层设置在第二改性层背离聚合物基层的一侧表面上,第一金属层和第二金属层的厚度为 $1\mu\text{m}$;得到复合集流体。

[0117] 其中,真空蒸镀的工艺参数包括:铝丝送丝速度450mm/min,蒸镀速率为15m/min,蒸镀功率为8kW,蒸镀主辊温度为 -10°C ,蒸镀收放卷张力为200N,真空蒸镀的蒸发舟与聚合物复合膜的距离为300mm。

[0118] 实施例2

[0119] 本申请实施例2的聚合物复合膜和实施例1基本相同,主要区别在于:实施例2的聚合物复合膜的第一改性层和第二改性层的制备原料还包括:成核剂。

[0120] 实施例2的聚合物复合膜包括聚合物基层以及分别设置于所述聚合物基层相对两侧表面上的第一改性层和第二改性层;其中,聚合物基层的材料为PET层,厚度为 $6\mu\text{m}$;第一改性层和聚合物基层的厚度比为1.4:3.2,第二改性层和聚合物基层的厚度比为1.4:3.2。其中,第一改性层和第二改性层的制备原料均包括:5:95:5的抗粘连母料、改性母料和成核剂。抗粘连母料的组分包括1%的二氧化硅,以及99%的PET材料。改性母料的组分包括60%的聚萘二甲酸乙二醇酯,以及40%的PET材料。成核剂的种类为碳酸钙。

[0121] 复合集流体及其制备方法:同实施例1。

[0122] 实施例3

[0123] 本申请实施例3的聚合物复合膜和实施例2基本相同,主要区别在于:实施例3的聚合物复合膜还包括:第一导热层和第二导热层。

[0124] 实施例3的聚合物复合膜包括层叠设置的第一导热层(碳化硅)、第一改性层、聚合物基层、第二改性层和第二导热层(碳化硅)。其中,聚合物基层的材料为PET层,厚度为 $6\mu\text{m}$;第一导热层和第二导热层的厚度均为50nm,第一改性层和聚合物基层的厚度比为1.4:3.2,第二改性层和聚合物基层的厚度比为1.4:3.2。其中,第一改性层和第二改性层的制备原料

均包括:5:95:5的抗粘连母料、改性母料和成核剂。抗粘连母料的组分包括1%的二氧化硅,以及99%的PET材料。改性母料的组分包括60%的聚萘二甲酸乙二醇酯,以及40%的PET材料。成核剂的种类为碳酸钙。

[0125] 复合集流体及其制备方法

[0126] 采用72组蒸发舟,直径为2mm的铝丝,将铝丝真空蒸镀在聚合物复合膜的两侧表面上,分别制备第一金属层和第二金属层,第一金属层设置在第一导热层背离第一改性层的一侧表面上,第二金属层设置在第二导热层背离第二改性层的一侧表面上,第一金属层和第二金属层的厚度为1 μ m;得到复合集流体。

[0127] 其中,真空蒸镀的工艺参数包括:铝丝送丝速度450mm/min,蒸镀速率为15m/min,蒸镀功率为8kW,蒸镀主辊温度为-10 $^{\circ}$ C,蒸镀收放卷张力为200N,真空蒸镀的蒸发舟与聚合物复合膜的距离为300mm。

[0128] 实施例4

[0129] 聚合物复合膜:同实施例3,主要区别在于,实施例4的改性母料的组分包括60%的聚己二酰间苯二胺,以及40%的PET材料。

[0130] 复合集流体及其制备方法:同实施例3。

[0131] 实施例5

[0132] 聚合物复合膜:同实施例3,主要区别在于,实施例5的改性母料的组分包括60%的聚苯硫醚,以及40%的PET材料。

[0133] 复合集流体及其制备方法:同实施例3。

[0134] 实施例6

[0135] 聚合物复合膜:同实施例3,主要区别在于,实施例6的改性母料的组分包括40%的聚萘二甲酸乙二醇酯,以及60%的PET材料。

[0136] 复合集流体及其制备方法:同实施例3。

[0137] 实施例7

[0138] 聚合物复合膜:同实施例3,主要区别在于,实施例7的改性母料的组分包括20%的聚萘二甲酸乙二醇酯,以及80%的PET材料。

[0139] 复合集流体及其制备方法:同实施例3。

[0140] 实施例8

[0141] 聚合物复合膜:同实施例3,主要区别在于,实施例8的抗粘连母料的组分包括3%的二氧化硅,以及97%的PET材料。

[0142] 复合集流体及其制备方法:同实施例3。

[0143] 实施例9

[0144] 聚合物复合膜:同实施例3,主要区别在于,实施例9的抗粘连母料的组分包括5%的二氧化硅,以及95%的PET材料。

[0145] 复合集流体及其制备方法:同实施例3。

[0146] 对比例1

[0147] 聚合物基层:聚合物基层的材料为PET层,厚度为6 μ m。

[0148] 复合集流体及其制备方法:采用72组蒸发舟,直径为2mm的铝丝,将铝丝真空蒸镀在聚合物基层的两侧表面上,分别制备第一金属层和第二金属层,第一金属层和第二金属

层的厚度为1 μ m;得到复合集流体。

[0149] 其中,真空蒸镀的工艺参数包括:铝丝送丝速度450mm/min,蒸镀速率为15m/min,蒸镀功率为8kW,蒸镀主辊温度为-10℃,蒸镀收放卷张力为200N,真空蒸镀的蒸发舟与聚合物复合膜的距离为300mm。

[0150] 性能测试:

[0151] 复合集流体机械性能测试

[0152] 对实施例1~9和对比例1中制备的复合集流体进行抗拉强度和断裂延伸率测试。将待测试复合集流体利用裁条机裁成测试样条,每组实施例待测样品分别裁测试试样10条,测试试样宽度15mm,长度150mm,拉伸速率100mm/min,拉伸夹头间距100mm,测试MD方向抗张强度和断裂延伸率数据,并取平均值,测试数据如表1所示。

[0153] 表1

[0154]	实施例	MD-抗张强度(MPa)	MD-断裂延伸率(%)
	实施例 1	285MPa	55%
	实施例 2	288MPa	51%
	实施例 3	290MPa	48%
	实施例 4	292MPa	47%
	实施例 5	289MPa	48%
	实施例 6	281MPa	58%
	实施例 7	277MPa	60%
	实施例 8	292MPa	46%
	实施例 9	295MPa	45%
	对比例 1	233MPa	80%

[0155] 电池碰撞安全性能测试

[0156] 将三元活性物质NCM811与导电炭黑、粘结剂PVDF按重量比93:2:5在NMP中充分搅拌均匀后得正极浆料。将正极浆料涂覆于实施例或对比例的集流体样品上,烘干并辊压后模切得到正极极片。

[0157] 将负极活性材料人造石墨、粘结剂SBR、分散剂CMC以及导电炭黑按重量比95.5:2.3:1.5:0.7在水中充分搅拌均匀后得负极浆料。将负极浆料涂覆于铜箔上,烘干并辊压后模切得到负极极片。

[0158] 将上述正极极片、隔膜(PE薄膜)、负极极片按顺序叠好,经卷绕后得到电芯,放入电池壳体,加入电解液(锂盐LiPF₆,浓度为1mol/L,碳酸酯类溶剂),封装后,得到电池样品。

[0159] 将由实施例1~9和对比例1中制备的复合集流体得到的电池样品分别进行碰撞安

全性能测试。

[0160] (1) 电池预处理

[0161] 将封装后电池样品充满电至额定容量 (SOC=100%) ,静置4小时以上以消除极化效应。电池生产时预留测温孔,放置微型热电偶用于温度测量。

[0162] (2) 电池固定

[0163] 将电池样品固定在测试台架上,采用三点式夹持,并在测试台架上安装金属摆锤,确保电池轴线与摆锤运动轨迹完全垂直。在电池正面上标记撞击中心点。

[0164] (3) 碰撞测试

[0165] 释放摆锤,使其以自由落体运动撞击电池正面中心点三次,记录撞击后10分钟电池样品内部的温度数值,测试数据如表2所示。

[0166] 表2

[0167]	实施例	电芯温度(°C)
	实施例 1	73°C
	实施例 2	66°C
	实施例 3	61°C
	实施例 4	60°C
	实施例 5	61°C
	实施例 6	75°C
	实施例 7	80°C
	实施例 8	58°C
	实施例 9	57°C
	对比例 1	92°C

[0168] 由表1可见,本申请实施例制备得到的复合集流体,其抗张强度高于对比例1,这说明本申请实施例的复合集流体具有良好的抵抗拉伸破坏的能力。同时,本申请实施例制备得到的复合集流体,其断裂延伸率低于对比例1,这表明复合集流体在拉伸过程中,从开始受力到断裂所经历的变形量较小,复合集流体的延展性能较差,这使得本申请实施例的复合集流体组装成电池时,可以使电池在受到电池击穿、电池碰撞等破坏的外力作用下,可以较为容易的发生断裂,进而可以及时切断电池内部的异常通路,使电芯断路,抑制电芯温度升高。

[0169] 实施例1和实施例2基本相同,主要区别在于,实施例2中还加入了成核剂。由表1和

表2的测试结果来看,实施例2的复合集流体的抗张强度较高,说明实施例2的复合集流体的抗拉伸破坏的性能较为优异;且实施例2的复合集流体的断裂延伸率较低,说明较小的变形下就会达到材料的破坏极限。进一步由表2可见,实施例2的电芯温度较低,这表明实施例2的复合集流体在受到碰撞等外力破坏时,电芯内部的断路更多,所以使得其电芯温度更低,实施例2的电芯安全性能更为优异。

[0170] 实施例3加入了导热层,其相较于实施例2的抗张强度更高且断裂延伸率更低,且电芯温度也更低。这说明相较于实施例2,实施例3的电芯安全性能更为优异。

[0171] 实施例3、实施例4和实施例5基本相同,主要区别在于,功能化聚合物材料的种类不同。从技术效果来看,功能化聚合物材料选用聚己二酰间苯二胺的实施例4的安全性能优于功能化聚合物材料选用聚苯硫醚的实施例5以及功能化聚合物材料选用聚萘二甲酸乙二醇酯的实施例3。

[0172] 实施例3、实施例6和实施例7基本相同,主要区别在于,改性母料中的各组分的含量不同。实施例3中,功能化聚合物材料和PET材料的质量比为60:40时,电芯的安全性能更为优异。

[0173] 实施例3、实施例8和实施例9基本相同,主要区别在于,抗粘连母料中的各组分的含量不同。实施例9中,抗粘连剂和PET材料的质量比为5:95时,电芯的安全性能更为优异。

[0174] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0175] 以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式,便于具体和详细地理解本申请的技术方案,但并不能因此而理解为对发明专利保护范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本申请的保护范围。应当理解,本领域技术人员在本申请提供的技术方案的基础上,通过合乎逻辑的分析、推理或者有限的试验得到的技术方案,均在本申请所附权利要求的保护范围内。因此,本申请专利的保护范围应以所附权利要求的内容为准,说明书可以用于解释权利要求的内容。

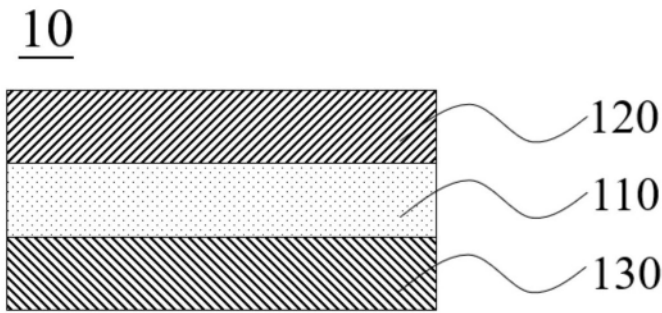


图1

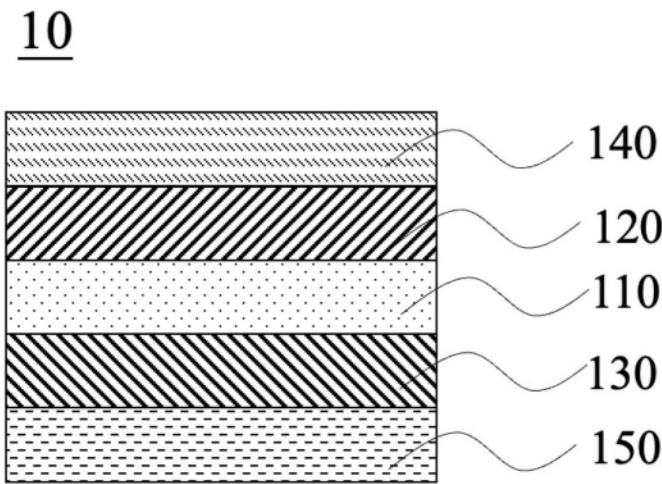


图2

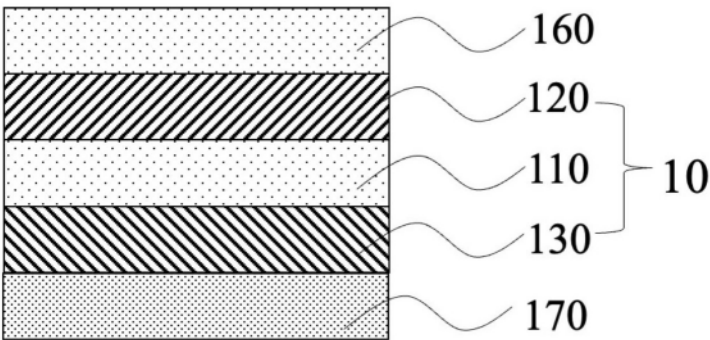


图3

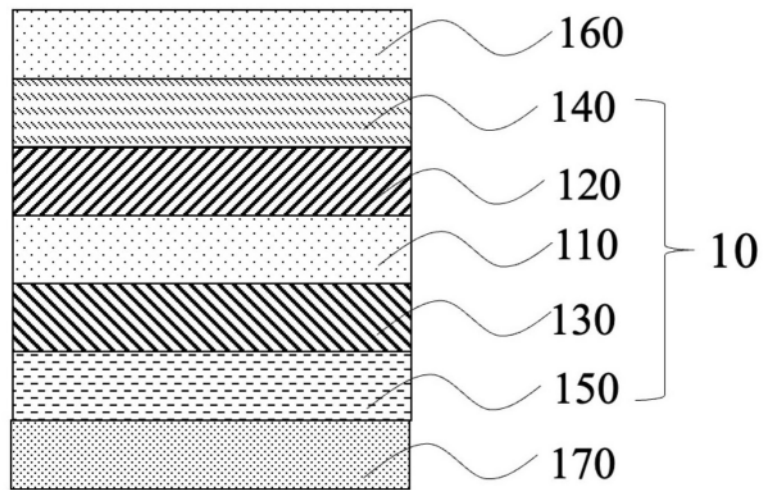


图4