



(10) 授权公告号 CN 115473003 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 22

(21) 申请号 202211198973.1

H01M 50/449 (2021.01)

(22) 申请日 2022.09.29

H01M 50/489 (2021.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115473003 A

(56) 对比文件

CN 105195732 A, 2015.12.30

CN 110571394 A, 2019.12.13

(43) 申请公布日 2022.12.13

(73) 专利权人 乐凯胶片股份有限公司

审查员 师蓉

地址 072150 河北省保定市满城区满城经济开发区建业路6号

(72) 发明人 赵巧俊 章峰勇 陈路 景改峰

郝立新 王莉 李华锋 柳青

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

专利代理师 雷玉龙

(51) Int. Cl.

H01M 50/434 (2021.01)

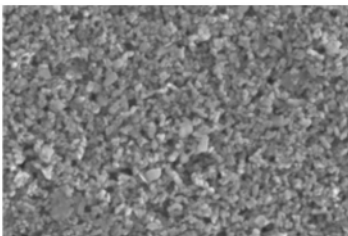
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

陶瓷浆料、电池隔膜和锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种陶瓷浆料、电池隔膜和锂离子电池。该陶瓷浆料包括陶瓷颗粒和粘合剂，陶瓷颗粒的HR值为1.50-1.90，其中 $HR = TBD / LBD$ ，LBD为陶瓷颗粒松装密度，取值为0.55-0.75g/cm³，TBD为陶瓷颗粒的振实堆积密度，取值为0.90-1.25g/cm³。采用该陶瓷浆料制备的陶瓷涂层，具有高的堆积密度，颗粒之间的空隙小，干燥失水量低，有效降低了陶瓷涂层因干燥失水而产生的收缩，从而减小了陶瓷涂层因失水收缩对基膜的拉应力，使隔膜卷曲小。



1. 一种陶瓷浆料,其特征在于,包括:陶瓷颗粒和粘合剂,所述陶瓷颗粒的HR值为1.50-1.90,其中 $HR = TBD/LBD$,LBD为所述陶瓷颗粒松装密度,取值为 $0.55-0.75\text{g}/\text{cm}^3$,TBD为所述陶瓷颗粒的振实堆积密度,取值为 $0.90-1.25\text{g}/\text{cm}^3$,所述粘合剂成膜后的胶膜弹性模量为 $0.05\text{MPa}-0.50\text{MPa}$;

基于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘合剂为2-10重量份;

所述陶瓷颗粒的比表面积为 $4.0-8.0\text{m}^2/\text{g}$;

所述陶瓷颗粒的失水率不大于1500ppm;

所述陶瓷颗粒的D50为 $0.42-0.85\mu\text{m}$;

所述陶瓷颗粒包括氧化铝、勃姆石、氧化镁和二氧化硅中的至少之一;

所述陶瓷颗粒的形状为球形或类球形;

所述粘合剂包括软单体和硬单体,所述软单体包括丙烯酸酯类,所述硬单体包括(甲基)丙烯腈、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯中的至少之一,所述软单体和所述硬单体的摩尔比为1.2-7.3。

2. 根据权利要求1所述的陶瓷浆料,其特征在于,胶膜的玻璃化温度 $-45^\circ\text{C} < T_g < 0^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的陶瓷浆料,其特征在于,还包括分散剂、表面活性剂和水。

4. 根据权利要求3所述的陶瓷浆料,其特征在于,基于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘合剂为2-10重量份,所述分散剂为0.1-0.5重量份,所述表面活性剂为0.01-0.3重量份和所述水为120-220重量份;

所述分散剂包括聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸钾和聚丙烯酸铵中的至少之一;

所述表面活性剂包括有机硅表面活性剂、有机氟表面活性剂、有机氟改性表面活性剂和有机硅改性表面活性剂中的至少之一。

5. 一种电池隔膜,其特征在于,包括:基膜和陶瓷涂层,所述陶瓷涂层形成在所述基膜的至少一侧表面,其中,所述陶瓷涂层包括权利要求1-4中任一项所述陶瓷浆料。

6. 根据权利要求5所述的电池隔膜,其特征在于,单侧所述陶瓷涂层的厚度为 $1.0-5.0\mu\text{m}$;

所述陶瓷涂层的涂层密度 ρ 满足: $1.5\text{g}/(\text{m}^2*\mu\text{m}) \leq \rho \leq 2.0\text{g}/(\text{m}^2*\mu\text{m})$;

所述基膜为聚烯烃微孔膜。

7. 一种锂离子电池,其特征在于,包括权利要求5或6所述的电池隔膜。

陶瓷浆料、电池隔膜和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池隔膜技术领域,具体涉及一种陶瓷浆料、电池隔膜和锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池隔膜在锂离子电池中具有阻断电子导通锂离子的功能。目前较为常用的是聚烯烃微孔膜,由于单一的聚烯烃微孔膜存在热稳定性差、电解液浸润性差等弊病,需要在基膜上涂布一层陶瓷涂层。由于陶瓷涂层含有羟基等亲水基团在潮湿或干燥环境中相应的容易吸水或失水。在锂离子电池组装过程中,干燥的环境会造成陶瓷涂层失水,而对基膜产生拉应力,导致隔膜向涂层方向发生卷曲,从而影响电芯生产的效率和良率。

[0003] 为了改善隔膜的耐卷曲性能,协立化学产业株式会社公司专利CN105027328B提出一种在陶瓷涂覆液中加入一种弹性颗粒,通过提高涂层的柔软性降低对基膜的拉应力减轻陶瓷涂覆锂离子电池隔膜卷曲;上海恩捷新材料科技有限公司专利CN112563663A提出一种在陶瓷涂覆浆料中加入一种核壳式结构粘合剂,通过硬壳的保护减少粘合剂颗粒的坍塌造成的收缩;星源材质CN110571394A提出降低陶瓷颗粒比表面积,增加CMC分子量,降低CMC用量,降低粘合剂亲水单体比例来降低水含量,降低隔膜卷曲度。但是以上技术方案造成隔膜透气度增高或制备工艺复杂、可操作度低。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种陶瓷浆料、电池隔膜和锂离子电池。采用该陶瓷浆料制备的陶瓷涂层,具有高的堆积密度,颗粒之间的空隙小,干燥失水量低,有效降低了陶瓷涂层因干燥失水而产生的收缩,从而减小了陶瓷涂层因失水收缩对基膜的拉应力,使隔膜卷曲小。

[0005] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种陶瓷浆料。根据本发明的实施例,陶瓷浆料包括:陶瓷颗粒和粘合剂,所述陶瓷颗粒的HR值为1.50-1.90,其中 $HR = TBD/LBD$,LBD为所述陶瓷颗粒松装密度,取值为 $0.55-0.75\text{g/cm}^3$,TBD为所述陶瓷颗粒的振实堆积密度,取值为 $0.90-1.25\text{g/cm}^3$ 。

[0006] 发明人发现,若 $LBD < 0.55\text{g/cm}^3$ 时,陶瓷涂层颗粒堆积松散,使陶瓷涂层易发生失水干燥而造成隔膜卷曲;若 $LBD > 0.75\text{g/cm}^3$ 时,陶瓷涂层颗粒堆积过于密实,隔膜透气度增加,锂离子迁移速率降低从而降低锂离子电池的倍率性能。同时,上述陶瓷颗粒的振实堆积密度(TBD)值为 $0.90-1.25\text{g/cm}^3$, $HR = TBD/LBD$,且HR值为1.50-1.90,发明人发现,陶瓷颗粒的HR值越小,颗粒流动性好,颗粒形貌规则性越好,但当 $HR < 1.50$ 时,陶瓷颗粒的 D_{50} 相对较大,颗粒堆积松散,陶瓷涂层易卷曲;若 $HR > 1.90$ 时,陶瓷颗粒流动性差,颗粒形状不规则,球形度低,比表面积大失水率高。由此,采用本申请包括LBD值为 $0.55-0.75\text{g/cm}^3$,TBD值为 $0.90-1.25\text{g/cm}^3$,HR值为1.50-1.90的陶瓷颗粒和粘合剂的陶瓷浆料制备的陶瓷涂层,具有高的堆积密度,颗粒之间的空隙小,干燥失水量低,有效降低了陶瓷涂层因干燥失水而产生

的收缩,从而减小了陶瓷涂层因失水收缩对基膜的拉应力,使隔膜卷曲小。

[0007] 另外,根据本发明上述实施例的陶瓷浆料还可以具有如下技术特征:

[0008] 本发明的一些实施例中,基于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘合剂为2-10重量份。由此,可以减小陶瓷涂层因失水收缩对基膜的拉应力,使隔膜卷曲小。

[0009] 本发明的一些实施例中,所述陶瓷颗粒的比表面积为 $4.0-8.0\text{m}^2/\text{g}$ 。由此,可以使陶瓷颗粒形貌规则,失水率低,堆积紧密。

[0010] 本发明的一些实施例中,所述陶瓷颗粒的失水率不大于1500ppm。由此,可以减小陶瓷涂层因失水收缩对基膜的拉应力,使隔膜卷曲小。

[0011] 本发明的一些实施例中,所述陶瓷颗粒的 D_{50} 为 $0.42-0.85\mu\text{m}$ 。由此,可以减小陶瓷涂层因失水收缩对基膜的拉应力,使隔膜卷曲小。

[0012] 本发明的一些实施例中,所述陶瓷颗粒包括氧化铝、勃姆石、氧化镁和二氧化硅中的至少之一。

[0013] 本发明的一些实施例中,所述陶瓷颗粒的形状为球形或类球形。由此,可以减小陶瓷涂层因失水收缩对基膜的拉应力,使隔膜卷曲小。

[0014] 本发明的一些实施例中,所述粘合剂成膜后的胶膜弹性模量为 $0.05\text{MPa}-0.50\text{MPa}$,胶膜的玻璃化温度 $-45^\circ\text{C}<\text{Tg}<0^\circ\text{C}$ 。由此,可以提高陶瓷涂层的热收缩性能,使隔膜卷曲小。

[0015] 本发明的一些实施例中,所述粘合剂包括软单体和硬单体,所述软单体包括丙烯酸酯类,所述硬单体包括(甲基)丙烯腈、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯中的至少之一,所述软单体和所述硬单体的摩尔比为 $1.2-7.3$ 。由此,可以提高陶瓷涂层的热收缩性能,使隔膜卷曲小。

[0016] 本发明的一些实施例中,陶瓷浆料还包括分散剂、表面活性剂和水。由此,可以提高陶瓷浆料的稳定性和适涂性。

[0017] 本发明的一些实施例中,基于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘合剂为2-10重量份,所述分散剂为 $0.1-0.5$ 重量份,所述表面活性剂为 $0.01-0.3$ 重量份和所述水为120-220重量份。由此,可以提高陶瓷浆料的稳定性和适涂性,且隔膜卷曲小。

[0018] 本发明的一些实施例中,所述分散剂包括聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸钾和聚丙烯酸铵中的至少之一。

[0019] 本发明的一些实施例中,所述表面活性剂包括有机硅表面活性剂、有机氟表面活性剂、有机氟改性表面活性剂和有机硅改性表面活性剂中的至少之一。

[0020] 本发明的再一个方面,本发明提供了一种电池隔膜。根据本发明的实施例,该电池隔膜包括:基膜和陶瓷涂层,所述陶瓷涂层形成在所述基膜的至少一侧表面,其中,所述陶瓷涂层包括上述陶瓷浆料。由此,采用上述陶瓷浆料在基膜上制备的陶瓷涂层密度均一,在电池制作的干燥环境中能保持隔膜面平整,减小在隔膜宽度方向上的干燥卷曲。

[0021] 另外,根据本发明上述实施例的电池隔膜还可以具有如下技术特征:

[0022] 本发明的一些实施例中,单侧所述陶瓷涂层的厚度为 $1.0-5.0\mu\text{m}$ 。由此,可以减小隔膜的干燥卷曲。

[0023] 本发明的一些实施例中,所述陶瓷涂层的涂层密度 ρ 满足: $1.5\text{g}/(\text{m}^2*\mu\text{m})\leq\rho\leq 2.0\text{g}/(\text{m}^2*\mu\text{m})$ 。由此,可以减小隔膜的干燥卷曲。

[0024] 本发明的第三个方面,本发明提供了一种锂离子电池。根据本发明的实施例,该锂

离子电池包括上述电池隔膜。由此,在锂离子电池组装的过程中不容易出现褶皱和折边,从而使锂离子电池具有高的装配良率和效率。

[0025] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0026] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0027] 图1是本发明实施例1的陶瓷涂层扫描电镜图;

[0028] 图2是本发明对比例1的陶瓷涂层扫描电镜图;

[0029] 图3是本发明实施例的隔膜卷曲度测试截面示意图。

具体实施方式

[0030] 下面详细描述本发明的实施例,旨在用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0031] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种陶瓷浆料。根据本发明的实施例,该陶瓷浆料包括:陶瓷颗粒和粘合剂。

[0032] 根据本发明的实施例,上述陶瓷颗粒的HR值为1.50-1.90,其中 $HR = TBD/LBD$,LBD为陶瓷颗粒松装密度,取值为 $0.55-0.75\text{g}/\text{cm}^3$,TBD为陶瓷颗粒的振实堆积密度,取值为 $0.90-1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。发明人发现,若LBD小于 $0.55\text{g}/\text{cm}^3$ 时,陶瓷涂层颗粒堆积松散,使陶瓷涂层易发生失水干燥而造成隔膜卷曲;若LBD大于 $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ 时,陶瓷涂层颗粒堆积过于密实,隔膜透气度增加,锂离子迁移速率降低从而降低锂离子电池的倍率性能。同时,上述陶瓷颗粒的振实堆积密度(TBD)值为 $0.90-1.25\text{g}/\text{cm}^3$, $HR = TBD/LBD$,且HR值为1.50-1.90,发明人发现,陶瓷颗粒的HR值越小颗粒流动性好,颗粒形貌规则性越好,但当HR小于1.50时,陶瓷颗粒的 D_{50} 相对较大,颗粒堆积松散,陶瓷涂层易卷曲;若HR大于1.90时,陶瓷颗粒流动性差,颗粒形状不规则,球形度低,比表面积大失水率高。由此,采用本申请包括LBD值为 $0.55-0.75\text{g}/\text{cm}^3$,TBD值为 $0.90-1.25\text{g}/\text{cm}^3$,HR值为1.50-1.90的陶瓷颗粒和粘合剂的陶瓷浆料制备的陶瓷涂层,具有高的堆积密度,颗粒之间的空隙小,干燥失水量低,有效降低了陶瓷涂层因干燥失水而产生的收缩,从而减小了陶瓷涂层因失水收缩对基膜的拉应力,使隔膜卷曲小。

[0033] 需要说明的是,上述陶瓷颗粒的振实堆积密度TBD和松装密度LBD可以通过调节陶瓷颗粒的粒径以及粒径分布来实现,并且振实堆积密度TBD测试方法参照GB/T 5162-2021标准进行,松装密度LBD参照GB/T 1479.1-2011进行。

[0034] 根据本发明的实施例,陶瓷颗粒的比表面积为 $4.0-8.0\text{m}^2/\text{g}$ 。发明人发现,若陶瓷颗粒比表面积大于 $8\text{m}^2/\text{g}$,则陶瓷颗粒形貌不规则且失水率高;若陶瓷颗粒比表面积小于 $4\text{m}^2/\text{g}$,则陶瓷颗粒因为体积偏大而导致颗粒堆积松散。由此,采用本申请表面积为 $4.0-8.0\text{m}^2/\text{g}$ 的陶瓷颗粒,可以使陶瓷颗粒形貌规则,失水率低,堆积紧密。

[0035] 根据本发明的实施例,陶瓷颗粒的失水率不大于1500ppm。发明人发现,陶瓷颗粒较低的失水率可以使陶瓷浆料涂覆基膜后在从常温环境转到干燥间时陶瓷涂层失水少。由

此,采用本申请的失水率不大于1500ppm的陶瓷颗粒,可以减小陶瓷涂层因失水收缩对基膜的拉应力,使隔膜卷曲小。需要说明的是,上述陶瓷颗粒的失水率具体测试方法如下:在 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$,湿度为45%的环境下测试陶瓷颗粒含水量为 ω_1 ,再在含水量为10-20ppm的干燥间测试陶瓷颗粒的含水量为 ω_2 ,陶瓷颗粒的失水率 $= \omega_1 - \omega_2$ 。

[0036] 根据本发明的实施例,为了提高陶瓷颗粒的堆积密度,减小陶瓷涂层因失水收缩对基膜的拉应力,使隔膜卷曲小,本申请采用的陶瓷颗粒的 D_{50} 为0.42-0.85 μm 。进一步地,所述陶瓷颗粒的形状为球形或类球形。由此,可以减小陶瓷涂层因失水收缩对基膜的拉应力,使隔膜卷曲小。需要说明的是,陶瓷颗粒是本领域常规材料,本领域技术人员可根据实际对具体的陶瓷颗粒的类型进行选择,例如陶瓷颗粒包括但不限于氧化铝、勃姆石、氧化镁和二氧化硅中的至少之一。

[0037] 根据本发明的实施例,所述粘合剂成膜后的胶膜弹性模量为0.05MPa-0.50MPa,胶膜的玻璃化温度 $-45^{\circ}\text{C} < T_g < 0^{\circ}\text{C}$ 。发明人发现,若粘合剂成膜后的胶膜的弹性模量大于0.50MPa,陶瓷涂层较硬,失水变形时对基膜产生的拉应力大,隔膜卷曲严重;若粘合剂成膜后的胶膜的弹性模量小于0.05MPa,陶瓷涂层较软,热收缩性能差。同时,胶膜的玻璃化温度 $< -45^{\circ}\text{C}$,软单体含量偏高,胶膜软隔膜耐热性能和机械性能差;胶膜的玻璃化温度 $> 0^{\circ}\text{C}$ 时,硬单体含量偏高,陶瓷涂层发硬隔膜耐卷曲性差且剥离力低。由此,采用本申请成膜后的胶膜弹性模量为0.05MPa-0.50MPa,胶膜的玻璃化温度 $-45^{\circ}\text{C} < T_g < 0^{\circ}\text{C}$ 的粘合剂,可以提高陶瓷涂层的热收缩性能且柔性好,有效的减小陶瓷涂层失水收缩对基膜产生的拉应力,使隔膜卷曲小。

[0038] 需要说明的是,粘合剂成膜的方式是本领域常规方式,本领域技术人员可根据实际进行选择,例如将粘合剂倒入聚四氟乙烯板上经干燥后成膜。同时,在满足粘合剂成膜后的胶膜弹性模量为0.05-0.50MPa,胶膜的玻璃化温度 $-45^{\circ}\text{C} < T_g < 0^{\circ}\text{C}$ 的前提下,本领域技术人员可根据实际对粘合剂的具体类型进行选择,例如,本申请采用的粘合剂包括软单体和硬单体,软单体包括丙烯酸酯类,硬单体包括(甲基)丙烯腈、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯中的至少之一,且软单体和硬单体的摩尔比为1.2-7.3。优选地,粘合剂包括丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯腈、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯。

[0039] 根据本发明的实施例,基于100重量份的上述陶瓷颗粒,上述粘合剂为2-10重量份。发明人发现,粘合剂过多,陶瓷材料在涂层浆料中占比相应降低,则隔膜透气性和耐热性能差,耐卷曲性变差;粘合剂过少,则隔膜剥离力低。由此,采用本申请的基于100重量份的陶瓷颗粒,粘合剂为2-10重量份的陶瓷浆料,可以使隔膜的透气性、耐热性、耐卷曲性和剥离力良好。

[0040] 根据本发明的实施例,为了提高涂层浆料的稳定性和适涂性,陶瓷浆料还包括分散剂、表面活性剂和水。本领域技术人员可以理解的是,上述分散剂和表面活性剂均为本领域常规材料,本领域技术人员可根据实际进行选择,例如,分散剂包括但不限于聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸钾和聚丙烯酸铵中的至少之一;表面活性剂包括但不限于有机硅表面活性剂、有机氟表面活性剂、有机氟改性表面活性剂和有机硅改性表面活性剂中的至少之一;水优选去离子水。进一步地,基于100重量份的陶瓷颗粒,粘合剂为2-10重量份,分散剂为0.1-0.5重量份,表面活性剂为0.01-0.3重量份和水为120-220重量份。发明人发现,各组分在上述重量份范围内,浆料分散性好颗粒均匀,隔膜的剥离力、耐热性、耐卷曲性能

良好,上线涂布适涂性良好。

[0041] 本发明的再一个方面,本发明提供了一种锂离子电池隔膜。根据本发明的实施例,该电池隔膜包括:基膜和陶瓷涂层,陶瓷涂层形成在基膜的至少一侧表面,其中,陶瓷涂层包括上述陶瓷浆料。由此,采用上述陶瓷浆料在基膜上制备形成的陶瓷涂层密度均一,在电池制作的干燥环境中能保持隔膜面平整,减小在隔膜宽度方向上的干燥卷曲。

[0042] 需要说明的是,本申请主要解决的是单侧陶瓷涂层隔膜干燥卷曲问题,本领域技术人员可以理解的是,对于基膜两侧均设置陶瓷涂层,若基膜两侧的陶瓷涂层是相同的,则两侧陶瓷涂层失水收缩对基膜的拉应力是相同的,基膜两侧的拉应力可相互抵消,所以本申请主要解决单侧陶瓷涂层隔膜干燥卷曲问题。对于基膜的具体类型和陶瓷涂层的涂覆方式及陶瓷涂层的干燥方式,本领域技术人员可根据实际进行选择,例如基膜为聚烯烃微孔膜,优选PE和PP材质;在基膜上采用封闭刮刀涂布法形成陶瓷涂层;陶瓷涂层的干燥方式包括鼓风干燥法、真空干燥法和辐射干燥法,优选鼓风干燥法,且干燥的温度为35℃-65℃。需要说明的是,上述针对陶瓷浆料所描述的特征和优点同样适用于该电池隔膜,此处不再赘述。

[0043] 本发明的一些实施例中,单侧陶瓷涂层的厚度为1.0-5.0 μm 。发明人发现,若单侧陶瓷涂层的厚度小于1.0 μm ,则陶瓷涂层过薄,与基膜相接的涂层失水快,隔膜卷曲严重且隔膜的耐穿刺机械性能、耐热性变差;若单侧陶瓷涂层的厚度大于5.0 μm ,则造成锂离子电池能量密度降低,锂离子穿梭的距离增加,锂离子电导率降低且增加隔膜的成本。由此,采用本申请单侧厚度为1.0-5.0 μm 的陶瓷涂层,可以减小隔膜的干燥卷曲。具体地,得到的隔膜在130℃下1小时后的热收缩小于3.0%,隔膜的透气度为100-280s/100ml,隔膜的干燥卷曲度小于7.0%,陶瓷涂层的涂层密度 ρ 满足:1.5g/(m²* μm) $\leq \rho \leq$ 2.0g/(m²* μm)。

[0044] 本发明的第三个方面,本发明提供了一种锂离子电池。根据本发明的实施例,该锂离子电池包括上述电池隔膜。由此,在锂离子电池组装的过程中不容易出现褶皱和折边,从而使锂离子电池具有高的装配良率和效率。需要说明的是,锂离子电池除了隔膜外的其他组件均是本领域常规组件,本领域技术人员可根据实际进行选择,同时,针对上述陶瓷浆料和锂离子电池隔膜所描述的特征和优点同样适用于该锂离子电池,此处不再赘述。

[0045] 下面参考具体实施例,对本发明进行描述,需要说明的是,这些实施例仅仅是描述性的,而不以任何方式限制本发明。

[0046] 实施例1

[0047] 陶瓷浆料的制备方法:

[0048] (1) 将100重量份的陶瓷颗粒和0.3重量份的聚丙烯酸钠搅拌分散在150重量份的去离子水中,形成陶瓷颗粒悬浮液;

[0049] (2) 用砂磨机将上述陶瓷颗粒悬浮液磨砂制成陶瓷颗粒分散液,然后向上述陶瓷颗粒分散液中加入5重量份的粘合剂和0.05重量份的有机氟改性聚有机硅氧烷,制备得到陶瓷浆料。

[0050] 隔膜制备方法:

[0051] 利用湿法制造的PE聚乙烯基膜(厚度:12 μm)作为基体,采用凹版涂布法在该基体的一侧涂布上述陶瓷浆料形成陶瓷涂层,然后55℃下,干燥30秒制成具有陶瓷涂层的隔膜。

[0052] 陶瓷浆料的具体参数如下:

[0053] 陶瓷颗粒为氧化铝粉 ($LBD=0.62\text{g}/\text{cm}^3$, $HR=1.64$, $D_{50}=0.68\mu\text{m}$, 失水率1100ppm, 比表面积 $SA=6.5\text{m}^2/\text{g}$); 粘合剂软单体为丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯, 硬单体为丙烯腈单体、甲基丙烯酸甲酯单体, 并且软硬单体的摩尔比为7.3, 粘合剂成膜后的胶膜弹性模量0.05MPa, $T_g=-45^\circ\text{C}$; 隔膜上形成的陶瓷涂层单侧厚度 $4\mu\text{m}$ 。振实密度TBD测试方法参照GB/T 5162-2021标准进行, 松装密度LBD测试方法参照GB/T 1479.1-2011标准进行。

[0054] 陶瓷涂层厚度测试: 采用马尔测厚仪对制得的隔膜产品直接进行厚度测试多点, 取平均值。

[0055] 实施例2

[0056] 实施例2的陶瓷浆料的制备方法和隔膜制备方法同实施例1相同。

[0057] 陶瓷浆料的具体参数如下:

[0058] 陶瓷颗粒为氧化铝粉 ($LBD=0.62\text{g}/\text{cm}^3$, $HR=1.64$, $D_{50}=0.68\mu\text{m}$, 失水率1100ppm, 比表面积 $SA=6.5\text{m}^2/\text{g}$); 粘合剂软单体为丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯, 硬单体为甲基丙烯酸甲酯单体、苯乙烯单体, 并且软硬单体的摩尔比为4.1, 粘合剂成膜后的胶膜弹性模量0.35MPa, $T_g=-21^\circ\text{C}$; 陶瓷涂层厚度 $4\mu\text{m}$ 。

[0059] 振实密度TBD、松装密度LBD和陶瓷涂层厚度测试方法同实施例1相同。

[0060] 实施例3

[0061] 实施例3的陶瓷浆料的制备方法和隔膜制备方法同实施例1相同。

[0062] 陶瓷颗粒为氧化铝粉 ($LBD=0.62\text{g}/\text{cm}^3$, $HR=1.64$, $D_{50}=0.68\mu\text{m}$, 失水率1100ppm, 比表面积 $SA=6.5\text{m}^2/\text{g}$); 粘合剂软单体为丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯, 硬单体为丙烯腈单体、苯乙烯单体, 并且软硬单体的摩尔比为1.2, 粘合剂成膜后的胶膜弹性模量0.50MPa, $T_g=-1.8^\circ\text{C}$; 陶瓷涂层厚度 $4\mu\text{m}$ 。

[0063] 振实密度TBD、松装密度LBD和陶瓷涂层厚度测试方法同实施例1相同。

[0064] 实施例4

[0065] 实施例4的陶瓷浆料的制备方法和隔膜制备方法同实施例1相同。

[0066] 陶瓷颗粒为氧化铝粉 ($LBD=0.55\text{g}/\text{cm}^3$, $HR=1.64$, $D_{50}=0.85\mu\text{m}$, 失水率980ppm, 比表面积 $SA=4.5\text{m}^2/\text{g}$); 粘合剂软单体为丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯, 硬单体为丙烯腈单体、苯乙烯单体, 并且软硬单体的摩尔比为1.2, 粘合剂成膜后的胶膜弹性模量0.50MPa, $T_g=-1.8^\circ\text{C}$; 陶瓷涂层厚度 $4\mu\text{m}$ 。

[0067] 振实密度TBD、松装密度LBD和陶瓷涂层厚度测试方法同实施例1相同。

[0068] 实施例5

[0069] 实施例5的陶瓷浆料的制备方法和隔膜制备方法同实施例1相同。

[0070] 陶瓷颗粒为氧化铝粉 ($LBD=0.75\text{g}/\text{cm}^3$, $HR=1.66$, $D_{50}=0.42\mu\text{m}$, 失水率1300ppm, 比表面积 $SA=7.5\text{m}^2/\text{g}$); 粘合剂软单体为丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯, 硬单体为丙烯腈单体、苯乙烯单体, 并且软硬单体的摩尔比为1.2, 粘合剂成膜后的胶膜弹性模量0.50MPa, $T_g=-1.8^\circ\text{C}$; 陶瓷涂层厚度 $4\mu\text{m}$ 。

[0071] 振实密度TBD、松装密度LBD和陶瓷涂层厚度测试方法同实施例1相同。

[0072] 实施例6

[0073] 实施例6的陶瓷浆料的制备方法和隔膜制备方法同实施例1相同。

[0074] 陶瓷颗粒为勃姆石颗粒 ($LBD=0.55\text{g}/\text{cm}^3$, $HR=1.85$, $D_{50}=0.50\mu\text{m}$, 失水率

1500ppm,比表面积 $SA=7.9\text{m}^2/\text{g}$);粘合剂软单体为丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯,硬单体为丙烯腈单体、苯乙烯单体,并且软硬单体的摩尔比为1.2,粘合剂成膜后的胶膜弹性模量0.50MPa, $T_g=-1.8^\circ\text{C}$;陶瓷涂层厚度 $4\mu\text{m}$ 。

[0075] 振实密度TBD、松装密度LBD和陶瓷涂层厚度测试方法同实施例1相同。

[0076] 实施例7

[0077] 除了陶瓷涂层厚度为 $2\mu\text{m}$,其他参数和方法同实施例5相同。

[0078] 实施例8

[0079] 除了粘合剂的用量为8重量份,其他参数和方法同实施例1。

[0080] 实施例9

[0081] 除了粘合剂的用量为10重量份,其他参数和方法同实施例1。

[0082] 实施例10

[0083] 除了粘合剂的用量为2重量份,其他参数和方法同实施例1。

[0084] 对比例1

[0085] 对比例1的陶瓷浆料的制备方法和隔膜制备方法同实施例1相同。

[0086] 陶瓷颗粒为氧化铝粉($LBD=0.53\text{g}/\text{cm}^3$, $HR=1.50$, $D_{50}=0.88\mu\text{m}$,失水率780ppm,比表面积 $SA=4.2\text{m}^2/\text{g}$);粘合剂软单体为丙烯酸异辛酯,硬单体为苯乙烯单体,并且软硬单体的摩尔比为7.5,粘合剂成膜后的胶膜弹性模量0.03MPa, $T_g=-48^\circ\text{C}$;陶瓷涂层厚度 $4\mu\text{m}$ 。

[0087] 振实密度TBD、松装密度LBD和陶瓷涂层厚度测试方法同实施例1相同。

[0088] 对比例2

[0089] 对比例2的陶瓷浆料的制备方法和隔膜制备方法同实施例1相同。

[0090] 陶瓷颗粒为氧化铝粉($LBD=0.79\text{g}/\text{cm}^3$, $HR=1.81$, $D_{50}=0.40\mu\text{m}$,失水率2100ppm,比表面积 $SA=8.3\text{m}^2/\text{g}$);粘合剂软单体为丙烯酸丁酯,硬单体为丙烯腈单体,并且软硬单体的摩尔比为1.0,粘合剂成膜后的胶膜弹性模量0.85MPa, $T_g=3.0^\circ\text{C}$;陶瓷涂层厚度 $4\mu\text{m}$ 。

[0091] 振实密度TBD、松装密度LBD和陶瓷涂层厚度测试方法同实施例1相同。

[0092] 对实施例1和对比例1的陶瓷涂层进行电镜扫描。

[0093] 实施例1的陶瓷涂层扫描电镜图如图1所示,对比例1的陶瓷涂层扫描电镜图如图2所示,从图1和图2可以看出,实施例1的涂层陶瓷颗粒小且堆积更加密实,耐卷曲性更好。对实施例1-10和对比例1-2得到的隔膜性能进行测试,具体测试方法如下:

[0094] (1) 透气性测试

[0095] 按GB/T 458-2008《纸和纸板透气度的测定》中的葛尔莱法进行测试,记录透过100ml空气所需的时间。

[0096] (2) 热收缩测试

[0097] 首先裁剪 $120\text{mm}\times 120\text{mm}$ 的规则形状的陶瓷隔膜,精确度至少为0.1mm的钢直尺或投影仪在隔膜的横向和纵向分别量取隔膜的长度 L_{TD0} 、 L_{MD0} (一般均为10mm左右),将试样放到两张A4纸中,然后放入到 130°C 烘箱中烘烤1h,烘烤后立即取出放置半小时后测量隔膜横向纵向的长度并记录数据 L_{TD} 、 L_{MD} 。再利用公式①、②计算横向和纵向的热收缩:

$$[0098] \quad \eta_{TD} = (L_{TD0} - L_{TD}) / L_{TD0} \times 100\% \quad ①$$

$$[0099] \quad \eta_{MD} = (L_{MD0} - L_{MD}) / L_{MD0} \times 100\% \quad ②$$

[0100] 其中, η_{TD} 为烘烤后隔膜横向热收缩, η_{MD} 为烘烤后隔膜纵向热收缩。

[0101] (3) 干燥卷曲测试

[0102] 为了让卷曲差异更加明显,在含水量为10-20ppm的干燥间进行测试。首先裁剪横向为200mm,纵向为200mm的正方形形状的陶瓷隔膜,在外力的作用下将隔膜展平,测试隔膜横向的长度 L_{TD1} ,然后去除外力测试卷曲后的隔膜的两条纵向边在桌面上的投影的长度 L_{TD2} 。测试示意图如图3所示,再利用公式③计算隔膜横向的卷曲度:

$$[0103] \quad \text{卷曲度} = (L_{TD1} - L_{TD2}) / L_{TD1} * 100\% \quad (3)$$

[0104] (4) 涂层密度 ρ 测试:裁取100mm*100mm的PE基膜和涂布陶瓷浆料后的隔膜分别称取质量 m_0 和 m_1 ,测试基膜和隔膜厚度 h_0 和 h_1 , $\rho = (m_1 - m_0) / [(h_1 - h_0) * (0.1 * 0.1)]$

[0105] 对实施例1-10和对比例1-2的隔膜性能测试结果见表1。

[0106] 表1

[0107]	130℃*1h 热收缩率%		透气度 S/100ml	卷曲度 %	涂层密度 ρ g/（m ² *μm）	
	η _{MD}	η _{TD}				
	实施例 1	1.9	1.4	225	2	1.8
实施例 2	1.7	1.3	223	3	1.8	
[0108]	实施例 3	1.5	1.1	227	4	1.8
	实施例 4	2.0	1.4	210	5	1.7
	实施例 5	0.7	0.5	243	2	1.9
	实施例 6	2.3	1.5	203	6	1.5
	实施例 7	2.5	1.3	190	3	1.9
	实施例 8	2.4	1.7	235	3	1.7
	实施例 9	2.5	1.8	241	3	1.7
	实施例 10	2.3	1.3	218	2	1.9
	对比例 1	6.0	3.7	205	18	1.4
	对比例 2	3.5	2.4	331	11	1.6

[0109] 从表1的数据可以看出,实施例1到实施例3随着胶膜弹性模量的增加,隔膜的干燥卷曲度也逐渐增加。实施例3和实施例5的结果对比表明,随着陶瓷颗粒堆积密度逐渐增加,热收缩减小,隔膜干燥卷曲度减小。实施例6与实施例4的结果比较可以看出,随着陶瓷颗粒的HR值增大,比表面积的增大,隔膜干燥卷曲度增加。实施例7与实施例5的结果比较可以看出,随着陶瓷涂层厚度的减小,陶瓷涂层失水更快,所以隔膜的干燥卷曲度增加。实施例1与实施例8-10的结果可以看出,粘合剂量增加,隔膜的透气值增加,热收缩变大,卷曲度在粘合剂的适量范围内变化不大。实施例5与对比例1的结果比较可以看出,在陶瓷颗粒堆积密度值过小,堆积过于松散和粘合剂胶膜柔性过高的情况下,隔膜干燥卷曲度和热收缩都很大。从实施例1与对比例2的结果比较可以看出,在陶瓷颗粒堆积密度值过大,堆积过于密实和粘合剂胶膜刚性过大的情况下,隔膜透气度和干燥卷曲度都很大。上述数据表明,陶瓷颗

粒的HR值和LBD值以及粘合剂成膜后的胶膜弹性模量值对隔膜的性质特别是隔膜的卷曲度影响较大。因此,采用本申请的陶瓷浆料制备隔膜,可以显著降低隔膜的干燥卷曲度。

[0110] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0111] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

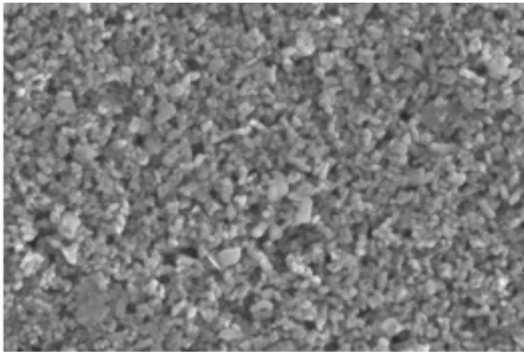


图1

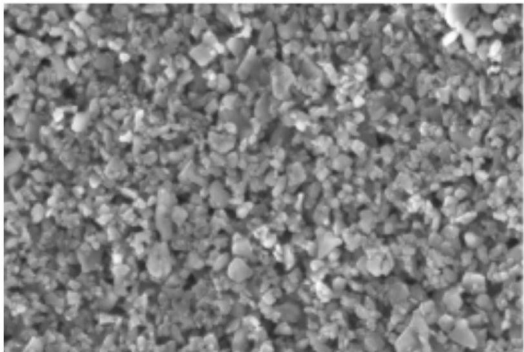


图2

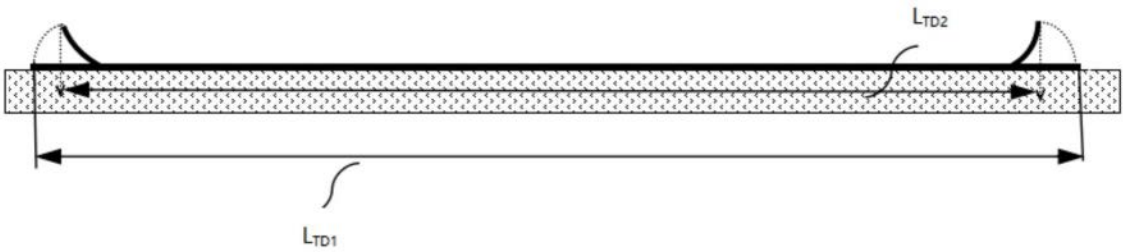


图3