



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107123767 B

(45)授权公告日 2020.04.03

(21)申请号 201710259060.9

H01M 2/14(2006.01)

(22)申请日 2017.04.20

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107123767 A

(43)申请公布日 2017.09.01

(73)专利权人 深圳市旭然电子有限公司

地址 518116 广东省深圳市龙岗区龙城街道五联社区朱古石村爱联工业区15号

(56)对比文件

CN 102263290 A,2011.11.30,

CN 105140450 A,2015.12.09,

CN 102593403 A,2012.07.18,

CN 102522516 A,2012.06.27,

US 2014272526 A1,2014.09.18,

审查员 苏佳

(72)发明人 方园

(74)专利代理机构 北京维正专利代理有限公司

11508

代理人 杨春女

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 2/18(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

一种有机功能化多孔性隔离膜、制备方法及
锂离子电池

(57)摘要

本发明公开了一种有机功能化多孔性隔离膜、制备方法及其锂离子电池,旨在解决隔膜两个相同规格的涂层表面在与不同物性的电池正、负极极片间进行压合粘结时出现差异化的粘合效果,影响涂层功能性发挥的问题,其技术方案要点是:包括多孔性基材和附着在所述多孔性基材的两个表面上的有机功能化涂层,有机功能化涂层包括有机功能高分子聚偏氟乙烯、水性高分子增稠剂、水性聚合物粘结剂。依据多孔性基材的两个表面所对应的锂离子电池正、负极材料特性的不同,在其对应正、负极的隔离膜表面选择不同共聚度和熔融温度的有机功能高分子聚偏氟乙烯,从而改善电池的安全性能和长期循环的稳定性。

1. 一种有机功能化多孔性隔离膜,其特征在于:包括多孔性基材和附着在所述多孔性基材的两个表面上的有机功能化涂层,有机功能化涂层包括有机功能高分子聚偏氟乙烯、水性高分子增稠剂、水性聚合物粘结剂;依据多孔性基材的两个表面所对应的锂离子电池正、负极材料特性的不同,在其对应正极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度在2~5%之间且熔融温度点在145℃~160℃之间的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物;而在其对应负极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度在5~8%之间且熔融温度点在120℃~145℃之间的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物;所述隔离膜对应正极的表面有机功能化涂层的厚度的取值范围为1μm~2μm,而对应负极的表面有机功能化涂层的厚度的取值范围为3μm~4μm。

2. 根据权利要求1所述的一种有机功能化多孔性隔离膜,其特征在于:有机功能化多孔性隔离膜对应正极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度为3%且熔融温度点为150℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物;对应负极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度为6%且熔融温度点为135℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。

3. 根据权利要求1所述的一种有机功能化多孔性隔离膜,其特征在于:所述水性高分子增稠剂的重量分别占其各自有机功能化涂层总重量的取值范围为1~2%。

4. 根据权利要求1所述的一种有机功能化多孔性隔离膜,其特征在于:所述有机功能化涂层中聚偏氟乙烯颗粒的平均粒径小于等于1.0μm。

5. 根据权利要求1所述的一种有机功能化多孔性隔离膜,其特征在于:所述隔离膜两个表面的共聚型聚偏氟乙烯的重量分别占其各自有机功能化涂层总重量的重量百分比的取值范围为85~95%。

6. 根据权利要求1所述的一种有机功能化多孔性隔离膜,其特征在于:应用于所述隔离膜两个表面的有机功能化涂层中水性聚合物粘结剂是苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液、醋酸乙烯/丙烯酸酯共聚乳液、醋酸乙烯/脂肪族乙烯酯共聚乳液、以及有机硅/丙烯酸酯共聚乳液中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的一种有机功能化多孔性隔离膜,其特征在于:所述水性聚合物粘结剂的重量分别占其各自有机功能化涂层总重量的重量百分比的取值范围为4~13%。

8. 根据权利要求1所述的一种有机功能化多孔性隔离膜,其特征在于:应用于所述隔离膜两个表面的有机功能化涂层中水性高分子增稠剂为羧甲基纤维素钠、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚丙烯酰胺、海藻酸钠、以及聚乙烯醇中的至少一种。

9. 一种有机功能化多孔性隔离膜,其特征在于:包括多孔性基材和附着在所述多孔性基材的两个表面上的有机功能化涂层,有机功能化涂层包括有机功能高分子聚偏氟乙烯、水性高分子增稠剂、水性聚合物粘结剂;依据多孔性基材的两个表面所对应的锂离子电池正、负极材料特性的不同,在其对应正极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度在5%且熔融温度点在142℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物;而在其对应负极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度在6%且熔融温度点在135℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物;所述隔离膜对应正极的表面有机功能化涂层的厚度的取值范围为1μm~2μm,而对应负极的表面有机功能化涂层的厚度的取值范围为3μm~4μm。

10. 一种有机功能化多孔性隔离膜的制备方法, 具体步骤为,

第一步, 将共聚度在2~5%之间且熔融温度点在145℃~160℃之间的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物聚偏氟乙烯和共聚度在5~8%之间且熔融温度点在120℃~145℃之间的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物聚偏氟乙烯分别分散在去离子水中形成水性分散液;

第二步, 对第一步的水性分散液进行研磨分散处理, 直至水性分散液中聚偏氟乙烯颗粒的平均粒径在0.15~1.0μm之间;

第三步, 向第二步的水性分散液中加入水性聚合物粘结剂和预先溶解好的水性高分子增稠剂, 分散均匀, 得到对应于正极的涂覆浆料和对应于负极的涂覆浆料, 其中固体份的重量占涂覆浆料总量的20%~50%;

第四步, 将第三步得到的应用于隔离膜两个表面的涂覆浆料分别通过微凹版或挤压涂布的方式涂覆在多孔性基材的两个表面上, 烘干后得到所述有机功能化多孔性隔离膜。

11. 一种锂离子电池, 包括正极、负极、间隔于所述正极与负极之间的多孔性隔离膜, 以及电解液, 所述的多孔性隔离膜为权利要求1-9任意一项所述的有机功能化多孔性隔离膜。

一种有机功能化多孔性隔离膜、制备方法及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,更具体地说,本发明涉及一种有机功能化多孔性隔离膜及其制备方法,以及包含该有机功能化多孔性隔离膜的锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池自商业化推广以来,以其高能量密度、高工作电压、循环寿命长、无记忆效应、绿色环保、以及可根据实际需求灵活设计尺寸形状大小等诸多优点被广泛用作各种便携式电子电器的电源,这些广阔的应用领域及各种不同的实际需求极大地推动了锂离子电池的发展。

[0003] 目前锂离子电池和锂离子聚合物电池所用的隔离膜大部分为聚烯烃膜,如聚乙烯膜(PE)、聚丙烯膜(PP)或聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯复合膜(PP/PE/PP),这种聚烯烃基隔离膜的熔点在 $130^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ 范围内,在锂离子电池中被广泛使用。随着锂离子电池高体积能量密度的开发,高克容量(360mAh/g)的石墨材料、高的电极压实密度、薄的集流体等电池设计方案的应用,使得负极材料在充放电过程中的膨胀效应愈来愈明显,从而导致了电芯在循环过程中的膨胀、变形以及锂枝晶的析出,进而大大降低了电池的循环寿命和安全性。

[0004] 针对这种情况,现有的做法是在聚烯烃隔离膜的两面涂布相同材料的有机溶剂浆料体系的功能高分子聚偏氟乙烯,形成有机功能化涂覆改性的聚烯烃隔离膜,通过这层功能化涂层,实现隔膜表面与电池正、负极界面的有效粘结,以此改善电池内部多层结构的界面贴合性,抑制软包聚合物锂离子电池的翘曲、变形以及锂枝晶的析出,从而实现电池长期循环的稳定性和安全性的改善。由于其两面材料和涂布规格的相同性,使得隔膜两个相同规格的涂层表面在与不同物性的电池正、负极极片间进行压合粘结时出现差异化的粘合效果,进而影响了涂层功能性发挥的最大化。

[0005] 基于以上原因,确有必要提供一种功能涂层性能发挥更大化的涂层方案,从而改善电池的安全性能和长期循环的稳定性。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的一在于:针对现有材料性能的特点,提供一种有机功能化多孔性隔离膜,多孔性隔离膜两面涂布差异化共聚型聚偏氟乙烯材料,从而改善电池的安全性能和长期循环的稳定性。

[0007] 本发明的上述技术目的一是通过以下技术方案得以实现的:一种有机功能化多孔性隔离膜,包括多孔性基材和附着在所述多孔性基材的两个表面上的有机功能化涂层,有机功能化涂层包括有机功能高分子聚偏氟乙烯、水性高分子增稠剂、水性聚合物粘结剂。依据多孔性基材的两个表面所对应的锂离子电池正、负极材料特性的不同,在其对应正极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度在 $2\sim 5\%$ 之间且熔融温度点在 $145^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 之间的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。而在其对应负极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度在 $5\sim 8\%$ 之间且熔融温度点在 $120^{\circ}\text{C}\sim$

145℃之间的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。

[0008] 有益效果是：选择共聚型聚偏氟乙烯材料做为隔膜的功能改性涂层，是因为随着聚偏氟乙烯聚合物主链中六氟丙烯共聚含量的增加，聚合物的结晶度降低，熔点降低，而在电解液中的溶胀度增加。由于聚偏氟乙烯属于结晶性聚合物，而只有其中无定型的非晶部分高分子链具有较高的活动能力来与被粘结物产生分子间相互作用，其结晶性部分的高分子链因其规整的排列结构和分子链段间的相互作用，与被粘结物的相互作用和分子链段的活动能力被大大减弱。此外，结晶性结构的存在也会进一步限制非晶性高分子链段的活动能力。六氟丙烯共聚单体的存在，可以打破聚偏氟乙烯聚合物分子链的规整性，降低聚偏氟乙烯聚合物的结晶度，提高分子链段的活动能力，提高聚合物的粘结特性。但随着共聚度的提高，结晶度降低，聚合物熔点也随之下降低，在电解液中的溶胀度也会随之增加。对于隔膜表面的聚合物涂层而言，较高的聚合物溶胀度和涂覆厚度会影响到锂离子在极片界面的传导效率，从而增加电芯内阻和电化学极化，引起阳极的嵌锂不足或者局部的过度嵌锂，伴随着循环过程的进行，导致倍率性能的衰减和容量的不可逆回复以及安全性能的降低。所以，综合共聚型聚偏氟乙烯界面粘结性和对锂离子电池电化学性能的考虑，再结合锂离子电池正负极极片材料的差异性特点，采取了隔膜两面非对称性的涂覆解决方案。

[0009] 由于锂离子电池正极极片主要由钴酸锂等正极材料和聚合物粘结剂聚偏氟乙烯组成，其正极材料的表面极性较高且含有聚偏氟乙烯材料，容易与隔膜表面涂覆的共聚型聚偏氟乙烯在电解液的适度溶胀后产生极性力、氢键力等分子间的范德华相互作用，所以将对着正极面的隔膜涂层选用共聚度较低的共聚型聚偏氟乙烯材料。而锂离子电池负极极片主要由非极性石墨等负极材料和聚苯乙烯-丁二烯或聚丙烯酸酯等聚合物粘结剂组成，其负极材料的表面极性较低，较难与其它极性聚合物粘结剂产生极性力、氢键力等分子间的范德华相互作用，所以将对着负极面的隔膜涂层选用共聚度较高的共聚型聚偏氟乙烯材料。这样非对称的隔膜表面涂层结构，既保证了正、负极两个表面的有效粘结，又控制了聚合物涂层在电解液中的溶胀性，不会对电池电化学性能的正常发挥产生任何负面影响。

[0010] 作为对本发明的改进，有机功能化多孔性隔离膜对应正极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度为3%且熔融温度点为150℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物；对应负极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度为6%且熔融温度点为135℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。

[0011] 有益效果是：经过反复试验发现，当多孔性隔离膜对应正极和负极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度和熔融温度点为上述方案的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物时，正极面和负极面的粘结力优异，而且倍率性能也得到了良好的保持，同时获得了较好的电池循环容量保持。

[0012] 作为对本发明的改进，有机功能化多孔性隔离膜对应正极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度为5%且熔融温度点为142℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物；对应负极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度为6%且熔融温度点为135℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。

[0013] 有益效果是：经过反复试验发现，当多孔性隔离膜对应正极和负极的隔离膜表面所选择的有机功能高分子聚偏氟乙烯为共聚度和熔融温度点为上述方案的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物时，正极面和负极面的粘结力优异，而且倍率性能也得到了良好

的保持,同时获得了较好的电池循环容量保持。

[0014] 作为对本发明的改进,所述有机功能化涂层中聚偏氟乙烯颗粒的平均粒径小于等于 $1.0\mu\text{m}$ 。

[0015] 有益效果是:当聚偏氟乙烯颗粒的平均粒径小于等于 $1.0\mu\text{m}$ 时更有利于实现 $1.0\mu\text{m}$ 厚度的涂层结构。当聚偏氟乙烯颗粒的平均粒径小于等于 $1.0\mu\text{m}$ 时可以确保聚合物涂层的厚度在可控的范围之内,特别是对于厚度在 $1.0\sim 4.0\mu\text{m}$ 左右的较薄的常用的涂层厚度而言,有利于根据需要调控有机功能化多孔性隔离膜的厚度,进而提升使用有机功能化多孔性隔离膜的电池的质量。

[0016] 作为对本发明的改进,所述隔离膜对应正极的表面有机功能化涂层的厚度的取值范围为 $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$,而对应负极的表面有机功能化涂层的厚度的取值范围为 $3\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 。

[0017] 有益效果是:鉴于以上分析的锂离子电池正、负极极片材料组成和物性上的差异,隔离膜对应正极的表面涂层厚度在较低的量时就可以实现有效的界面粘结,同时,为了降低界面上溶胀性聚偏氟乙烯的含量,将其厚度范围控制在 $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 。而隔离膜对应负极的表面涂层厚度需要较高时才有足够的溶胀性聚合物分子链与负极极片发生粘结性的相互作用,所以将其厚度范围控制在 $3\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 。

[0018] 作为对本发明的改进,所述隔离膜两个表面的共聚型聚偏氟乙烯的重量分别占其各自有机功能化涂层总重量的重量百分比的取值范围为 $85\sim 95\%$ 。

[0019] 有益效果是:隔离膜表面的共聚型聚偏氟乙烯的重量占有机功能化涂层总重量的

[0020] $85\sim 95\%$,在保证涂层中共聚型聚偏氟乙烯含量的情况下,尽量减少了非有效物质的含量,同时有利于保证在隔膜涂覆过程中的加工性能。

[0021] 作为对本发明的改进,应用于所述隔膜两个表面的有机功能化涂层中水性聚合物粘结剂是苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液、醋酸乙烯/丙烯酸酯共聚乳液、醋酸乙烯/脂肪酸乙烯酯共聚乳液、以及有机硅/丙烯酸酯共聚乳液中的至少一种。

[0022] 有益效果是:以上水性聚合物粘结剂均为工业上常选用的水性涂层粘结剂,廉价易得,且浆料制作的搅拌和涂覆加工性优良。

[0023] 作为对本发明的改进,所述水性聚合物粘结剂的重量分别占其各自有机功能化涂层总重量的重量百分比的取值范围为 $4\sim 13\%$ 。

[0024] 有益效果是:水性聚合物粘结剂的重量其有机功能化涂层总重量的 $4\sim 13\%$,在保证涂层中共聚型聚偏氟乙烯含量的情况下,尽量减少了辅助性化学物质的含量,同时有利于保证在隔膜涂覆过程中的加工性能;水性聚合物粘结剂的重量其有机功能化涂层总重量的 $4\sim 13\%$ 更有利于保证隔膜涂覆的厚度稳定性和外观。

[0025] 作为对本发明的改进,应用于所述隔膜两个表面的有机功能化涂层中水性高分子增稠剂为羧甲基纤维素钠、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚丙烯酰胺、海藻酸钠、以及聚乙烯醇中的至少一种。

[0026] 有益效果是:以上水性高分子增稠剂均为工业上常选用的水性高分子增稠剂,廉价易得,且浆料制作的稳定性和涂覆加工性优良。

[0027] 作为对本发明的改进,所述水性高分子增稠剂的重量分别占其各自有机功能化涂层总重量的取值范围为 $1\sim 2\%$ 。

[0028] 有益效果是:在保证涂层中共聚型聚偏氟乙烯含量的情况下,尽量减少辅助性化

学物质的含量,同时保证在隔膜涂覆过程中的加工性能。水性高分子增稠剂的重量分别占其各自有机功能化涂层总重量的取值范围为1~2%更有利于保证隔膜涂覆的厚度稳定性和外观。

[0029] 本发明的目的二在于提供一种有机功能化多孔性隔离膜的制备方法,制备一种有机功能化多孔性隔离膜,多孔性隔离膜两面涂布差异化共聚型聚偏氟乙烯材料,从而改善电池的安全性能和长期循环的稳定性。

[0030] 本发明的上述技术目的二是通过以下技术方案得以实现的:一种有机功能化多孔性隔离膜的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 第一步,将共聚度在2~5%之间且熔融温度点在145℃~160℃之间的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物聚偏氟乙烯和共聚度在5~8%之间且熔融温度点在120℃~145℃之间的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物聚偏氟乙烯分别分散在去离子水中形成水性分散液;

[0032] 第二步,对第一步的水性分散液进行研磨分散处理,直至水性分散液中聚偏氟乙烯颗粒的平均粒径在0.15~1.0μm之间;

[0033] 第三步,向第二步的水性分散液中加入水性聚合物粘结剂和预先溶解好的水性高分子增稠剂,分散均匀,得到对应于正极的涂覆浆料和对应于负极的涂覆浆料,其中固体份的重量占涂覆浆料总量的20%~50%;

[0034] 第四步,将第三步得到的应用于隔离膜两个表面的涂覆浆料分别通过微凹版或挤压涂布的方式涂覆在多孔性基材的两个表面上,烘干后得到所述有机功能化多孔性隔离膜。

[0035] 有益效果是:以上制备方法操作简单,易于控制,便于工业化生产,提高了制备有机功能化多孔性隔离膜的效率。

[0036] 本发明的目的三在于提供一种锂离子电池,具有两面涂布差异化共聚型聚偏氟乙烯材料的多孔性隔离膜,电池的安全性能和长期循环稳定性更好。

[0037] 本发明的上述技术目的三是通过以下技术方案得以实现的:包括正极、负极、间隔于所述正极与负极之间的多孔性隔离膜,以及电解液,所述的多孔性隔离膜为上述方案中所述的有机功能化多孔性隔离膜。

[0038] 有益效果是:锂离子电池非对称的隔膜表面涂层结构,既保证了正、负极两个表面的有效粘结,又控制了聚合物涂层在电解液中的溶胀性,不容易影响电池电化学性能的正常发挥,从而更大程度的改善了电池内部多层结构的界面贴合性,提高电芯的整体性,有利于抑制软包聚合物锂离子电池的翘曲、变形以及锂枝晶的析出,从而实现电池长期循环的稳定性和安全性的改善。

[0039] 综上所述,相对于目前的有机功能化涂覆隔膜,本发明的有机功能化多孔性隔离膜和所述的锂离子电池具有以下特点:

[0040] 一、非对称型的涂层结构:基于锂离子电池正、负极极片材料和物性在粘结特性上的差异,创新性的选择了不同粘合匹配性的共聚型聚偏氟乙烯材料,并优化了在多孔性隔离膜两个表面的涂层厚度。

[0041] 二、水性浆料体系,安全环保,有利于成本的降低和效率的提高:本发明选择了水性的浆料体系做为隔离膜有机功能化涂覆改性的技术方案,其水性浆料体系的环保特性是

任何有机溶剂型浆料体系都无法取代的。而且水性的浆料体系,还可与现有锂电池隔膜行业的无机陶瓷涂布的整个涂布工艺路线相兼容,所以更进一步体现了水性的浆料体系高效率、低成本的优势。

[0042] 三、更大限度地实现了隔离膜与电极极片的粘结和电化学性能的相互平衡:非对称的隔膜表面涂层结构,既保证了正、负极两个表面的有效粘结,又控制了聚合物涂层在电解液中的溶胀性,不容易影响电池电化学性能的正常发挥,从而更大程度的改善了电池内部多层结构的界面贴合性,提高电芯的整体性,有利于抑制软包聚合物锂离子电池的翘曲、变形以及锂枝晶的析出,从而实现电池长期循环的稳定性和安全性的改善。

具体实施方式

[0043] 以下结合具体的实施例和表格来对本发明的内容作进一步说明,但本发明的保护范围并不仅仅局限于实施例所描述的内容。

[0044] 实施例1

[0045] 一种有机功能化多孔性隔离膜

[0046] 多孔性隔离膜上对锂电池正极面的涂覆浆料配方按干料重量百分比计,涂覆浆料由8wt%苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液、2wt%羧甲基纤维素钠、90wt%聚偏氟乙烯三部分组成,其中聚偏氟乙烯选用共聚度在3%且熔融温度点在150℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。聚偏氟乙烯,其平均粒径D50在0.15~1.0μm。水性聚合物粘结剂选用苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液,水性高分子增稠剂选用羧甲基纤维素钠。浆料配置过程中,溶剂为去离子水,其中,固体份的重量占所述浆料总重量的30wt%。

[0047] 多孔性隔离膜上对锂电池负极面的涂覆浆料配方按干料重量百分比计,涂覆浆料由8wt%苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液、2wt%羧甲基纤维素钠、90wt%聚偏氟乙烯三部分组成,其中聚偏氟乙烯选用共聚度在6%且熔融温度点在135℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。聚偏氟乙烯,其平均粒径D50在0.15~1.0μm。水性聚合物粘结剂选用苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液,水性高分子增稠剂选用羧甲基纤维素钠。浆料配置过程中,溶剂为去离子水,其中,固体份的重量占所述浆料总重量的30wt%。

[0048] 在其他实施例中,苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液也可以由醋酸乙烯/脂肪酸乙烯酯共聚乳液、有机硅/丙烯酸酯共聚乳液或丙烯酸酯共聚乳液中的至少一种代替;羧甲基纤维素钠也可由羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚丙烯酰胺、海藻酸钠或聚乙烯醇中的至少一种代替。

[0049] 实施例2

[0050] 实施例2与实施例1的不同之处在于多孔性隔离膜上对锂电池正极面的涂覆浆料进行隔膜表面涂覆的厚度规格:

[0051] 其中,使用多孔性隔离膜上对锂电池正极面的涂覆浆料进行隔膜表面的涂覆,涂层厚度为4μm;然后,使用多孔性隔离膜上对锂电池负极面的涂覆浆料进行隔膜另一表面的涂覆,涂层厚度2μm,得到总厚度为18μm的有机功能化多孔性隔离膜。

[0052] 其余部分与实施例1相同,此处不再重述。

[0053] 实施例3与实施例1的不同之处在于多孔性隔离膜上对锂电池负极面的涂覆浆料进行隔膜表面涂覆的厚度规格:

[0054] 其中,使用多孔性隔离膜上对锂电池正极面的涂覆浆料进行隔膜表面的涂覆,涂层厚度为 $2\mu\text{m}$;然后,使用多孔性隔离膜上对锂电池负极面的涂覆浆料进行隔膜另一表面的涂覆,涂层厚度 $4\mu\text{m}$,得到总厚度为 $18\mu\text{m}$ 的有机功能化多孔性隔离膜。

[0055] 其余部分与实施例1相同,此处不再重述。

[0056] 实施例4与实施例3的不同之处在于多孔性隔离膜上对锂电池正极面的涂覆浆料涂覆的材料:

[0057] 其中聚偏氟乙烯选用共聚度在5%且熔融温度点在 142°C 的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。

[0058] 其余部分与实施例3相同,此处不再重述。

[0059] 实施例5与实施例3的不同之处在于多孔性隔离膜上对锂电池负极面的涂覆浆料涂覆的材料:

[0060] 其中聚偏氟乙烯选用共聚度在8%且熔融温度点在 120°C 的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。

[0061] 其余部分与实施例3相同,此处不再重述。

[0062] 对比例1

[0063] 对比例1与实施例1不同之处在于多孔性隔离膜的两个表面上没有进行聚合物涂覆而是直接使用多孔性隔离膜基材,其余部分与实施例1相同,此处不再重述。

[0064] 对比例2

[0065] 对比例2与实施例1不同之处在于锂电池负极面的涂覆厚度规格:

[0066] 多孔性隔离膜上对锂电池负极面的涂覆浆料配方按干料重量百分比计,涂覆浆料由8wt%苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液、2wt%羧甲基纤维素钠、90wt%聚偏氟乙烯三部分组成,其中聚偏氟乙烯选用共聚度在3%且熔融温度点在 150°C 的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。聚偏氟乙烯,其平均粒径D50在 $0.15\sim 1.0\mu\text{m}$ 。水性聚合物粘结剂选用苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液,水性高分子增稠剂选用羧甲基纤维素钠。浆料配置过程中,溶剂为去离子水,其中,固体份的重量占所述浆料总重量30wt%。

[0067] 其余部分与实施例1相同,此处不再重述。

[0068] 对比例3

[0069] 对比例3与实施例1不同之处在于锂电池正极面的涂覆厚度规格:

[0070] 多孔性隔离膜上对锂电池正极面的涂覆浆料配方按干料重量百分比计,涂覆浆料由8wt%苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液、2wt%羧甲基纤维素钠、90wt%聚偏氟乙烯三部分组成,其中聚偏氟乙烯选用共聚度在6%且熔融温度点在 135°C 的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。聚偏氟乙烯,其平均粒径D50在 $0.15\sim 1.0\mu\text{m}$ 。水性聚合物粘结剂选用苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液,水性高分子增稠剂选用羧甲基纤维素钠。浆料配置过程中,溶剂为去离子水,其中,固体份的重量占所述浆料总重量30wt%。

[0071] 其余部分与实施例1相同,此处不再重述。

[0072] 实施例6

[0073] 一种有机功能化多孔性隔离膜的制备方法,制备实施例1中的有机功能化多孔性隔离膜过程如下:

[0074] (1)将共聚度在3%且熔融温度点在 150°C 的六氟丙烯、偏氟乙烯和共聚度在6%且

熔融温度点在135℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物分别分散在去离子水中形成水性分散液；

[0075] (2) 对第一步的两份水性分散液进行研磨分散处理，直至通过激光粒度仪进行测试水性分散液中聚偏氟乙烯颗粒的平均粒径D50在0.15~1.0 μm ；

[0076] (3) 向第二步的水性分散液中加入水性聚合物粘结剂苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液和预先溶解好的水性高分子增稠剂羧甲基纤维素钠，分散均匀，调节至固体份的重量占所述浆料总量的30%，通过固体物质和所加入水的比例进行调节，通过理论计算来确定浆料的固含量得到对应于正极的涂覆浆料或对应于负极的涂覆浆料；

[0077] (4) 使用逆转辊微凹版涂布机将第三步制得的涂覆浆料涂覆在厚度为12 μm 的聚乙烯微孔薄膜(孔隙率为40%)多孔性基材的两个表面上。其中，使用多孔性隔离膜上对锂电池正极面的涂覆浆料进行隔膜表面的涂覆，涂层厚度为2 μm ；然后，使用多孔性隔离膜上对锂电池负极面的涂覆浆料进行隔膜另一表面的涂覆，涂层厚度2 μm ，烘干后得到总厚度为16 μm 的有机功能化多孔性隔离膜。用压汞仪测量复合多孔薄膜的孔隙率为41%，与聚乙烯微孔薄膜的孔隙率基本无差别。

[0078] 在其他实施例中，聚乙烯微孔薄膜还可以是聚丙烯微孔薄膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯复合微孔薄膜、纤维素微孔薄膜、或者是聚酰亚胺微孔薄膜。

[0079] 实施例7

[0080] 一种有机功能化多孔性隔离膜的制备方法，制备实施例2中的有机功能化多孔性隔离膜过程与实施6的不同之处在于对锂电池正极面的涂覆浆料涂覆的厚度规格：

[0081] 实施例2与实施例1的不同之处在于涂覆的厚度规格：

[0082] 使用多孔性隔离膜上对锂电池正极面的涂覆浆料进行隔膜表面的涂覆，涂层厚度为4 μm ；然后，使用多孔性隔离膜上对锂电池负极面的涂覆浆料进行隔膜另一表面的涂覆，涂层厚度2 μm ，烘干得到总厚度为18 μm 的有机功能化多孔性隔离膜。

[0083] 实施例8

[0084] 一种有机功能化多孔性隔离膜的制备方法，制备实施例3中的有机功能化多孔性隔离膜过程与实施6的不同之处在于对锂电池负极面的涂覆浆料涂覆的厚度规格：

[0085] 使用多孔性隔离膜上对锂电池正极面的涂覆浆料进行隔膜表面的涂覆，涂层厚度为2 μm ；然后，使用多孔性隔离膜上对锂电池负极面的涂覆浆料进行隔膜另一表面的涂覆，涂层厚度4 μm ，得到总厚度为18 μm 的有机功能化多孔性隔离膜。

[0086] 实施例9

[0087] 一种有机功能化多孔性隔离膜的制备方法，制备实施例4中的有机功能化多孔性隔离膜过程与实施8的不同之处在于多孔性隔离膜上对锂电池正极面的涂覆浆料涂覆的材料：

[0088] 其中聚偏氟乙烯选用共聚度在5%且熔融温度点在142℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。

[0089] 实施例10

[0090] 一种有机功能化多孔性隔离膜的制备方法，制备实施例5中的有机功能化多孔性隔离膜过程与实施8的不同之处在于多孔性隔离膜上对锂电池负极面的涂覆浆料涂覆的材料：

[0091] 其中聚偏氟乙烯选用共聚度在8%且熔融温度点在120℃的六氟丙烯、偏氟乙烯共聚型高分子聚合物。

[0092] 实施例11

[0093] 一种锂离子电池,包括正极、负极、间隔于正极与负极之间的多孔性隔离膜,以及电解液,其中多孔性隔离膜为实施例1-5中任意一种有机功能化多孔性隔离膜。

[0094] 锂离子电池的制备过程如下,

[0095] 负极的制备:

[0096] 以石墨为负极活性物质,其重量含量为94wt%,以丁苯橡胶为聚合物粘结剂,其重量含量为3wt%;以炭黑为导电剂。

[0097] 负极选用石墨为负极活性物质,按照配方投料制备负极浆料。按负极配方设计,浆料固体成分包含94wt%的(固体份总和为100%)负极活性物质,3wt%的丁苯橡胶(SBR)聚合物粘结剂,1wt%的羧甲基纤维素钠聚合物增稠剂,以及2wt%的导电炭黑。负极浆料使用去离子水作为分散溶剂,浆料的固体含量为42wt%。

[0098] 按以上所述配比将去离子水和羧甲基纤维素钠加入到搅拌机中,充分搅拌溶解得到水性聚合物溶液。再按配方把导电炭黑加入已经溶解好的水性聚合物溶液中,快速搅拌研磨至细度为5 μ m以下,然后按配方加入石墨,分散搅拌均匀,最后抽真空脱除气泡。用150目筛网过滤即得到所需的负极浆料。

[0099] 把制成的该浆料均匀地涂在厚度为10 μ m的铜箔两面,再用辊压机将极片压实到一定厚度,裁片,焊接极耳,得到负极极片。

[0100] 正极的制备:

[0101] 正极选用钴酸锂(LiCoO₂)为活性物质,按照配方投料制备正极浆料。按正极配方设计,浆料固体成分包含92wt%的正极活性物质,5wt%的聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂,以及3wt%的导电炭黑。正极浆料使用N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为分散溶剂,浆料的固体含量为45wt%。

[0102] 按以上所述配比将N-甲基吡咯烷酮和聚偏氟乙烯加入到搅拌研磨机中,充分搅拌溶解得到聚偏氟乙烯的聚合物溶液。再按配方把导电炭黑加入已经溶解好的聚偏氟乙烯聚合物溶液中,快速搅拌研磨至细度为5 μ m以下,然后按配方加入钴酸锂,分散搅拌均匀,最后抽真空脱除气泡。用150目不锈钢筛网过滤即得到所需的正极浆料。

[0103] 把实施例6-10中任意一种方法制成的浆料均匀地涂在厚度为12 μ m的铝箔两面,烘干,再用辊压机将极片压实到一定厚度,裁片,焊接极耳,得到正极极片。

[0104] 电解液的配制:

[0105] 将碳酸乙烯酯EC、碳酸丙烯酯PC和碳酸二甲酯DMC按照体积比3:3:4配制成混合溶剂,然后再加入锂盐六氟磷酸锂(LiPF₆),配制LiPF₆的浓度为1M,搅拌均匀后得到电解液。

[0106] 电池的组装:

[0107] 将上述正极极片、有机功能化多孔性隔离膜和负极极片卷绕成电芯,铝塑复合膜封装,真空状态烘烤除去水分后注入4~6g电解液,对电池进行化成和容量测试,得到厚宽长分别为3.4mm、26mm、90mm的方形软包装锂离子电池。

[0108] 实验数据及分析

[0109]

		对比例 1	对比例 2	对比例 3	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
正极面	涂覆功能聚合物	无	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF
	质量百分比	-	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%
	共聚度	-	3%	6%	3%	3%	3%	5%	3%
	熔点	-	150℃	135℃	150℃	150℃	150℃	142℃	150℃
	涂层厚度(μm)	-	2	2	2	4	2	2	2
负极面	涂覆功能聚合物	无	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF	PVDF
	质量百分比	-	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%
	共聚度	-	3%	6%	6%	6%	6%	6%	8%
	熔点	-	150℃	135℃	135℃	135℃	135℃	135℃	120℃
	涂层厚度	-	2	2	2	2	4	4	4
	正极面粘结力(N/m)	-	21	31	21	26	21	27	21
	负极面粘结力(N/m)	-	2	17	17	17	23	23	28
	倍率性能 3.0C/0.2C	85%	86%	76%	86%	81%	87%	85%	83%
	循环衰减 @800c1s	60%	69%	58%	87%	82%	91%	89%	86%

[0110] 正极面粘结力测试:从实施例1至5和对比例1至3的锂离子电池用有机功能化多孔性隔离膜中各截取20mm×100mm矩形区域5片,把所制得的正极极片同样截取20mm×100mm矩形区域5片,各取一片截取的隔膜和一片截取的正极极片,通过1.0MPa、90℃、60s的复合条件将隔膜与正极片热压合在一起,然后将正极片的一端固定在万能拉力机的上夹具,而隔膜固定在拉力机的下夹具,以50mm/min的恒定速度,测试正极面极片与隔膜间的粘结力,每组样品重复5次,计算其平均值。测试结果记录在上表中。

[0111] 负极面粘结力测试:从实施例1至5和对比例1至3的锂离子电池用有机功能化多孔性隔离膜中各截取20mm×100mm矩形区域5片,把所制得的负极极片同样截取20mm×100mm矩形区域5片,各取一片截取的隔膜和一片截取的负极极片,通过1.0MPa、90℃、60s的复合条件将隔膜与负极片热压合在一起,然后将负极片的一端固定在万能拉力机的上夹具,而隔膜固定在拉力机的下夹具,以50mm/min的恒定速度,测试负极面极片与隔膜间的粘结力,每组样品重复5次,计算其平均值。测试结果记录在上表中。

[0112] 电池放电倍率测试:取实施例1至5和对比例1至3的锂离子电池为样本,在25℃环境下以0.5C倍率充电,测量以0.2C、3.0C倍率进行放电的电池容量,分别将3.0C和0.2C放电容量的比值做为不同组别间动力学性能差异的比较,所得结果列于上表中。

[0113] 电池循环性能测试:取实施例1至5和对比例1至3的锂离子电池为样本,在25℃环境下,以0.5C/0.5C的充放电倍率对电池进行循环测试,记算每组第800周循环时电池的放电容量与第一周循环时电池的放电容量之间的比值,所得结果列于上表中。

[0114] 实验结果分析:

[0115] 1. 正极面粘结力分析:通过以上数据可以发现随着功能性聚合物PVDF共聚度的增

加、熔点的降低以及涂层厚度的增加,正极面粘结力跟随者增加。说明随着PVDF非结晶部分的增加,与正极面粘结力也随之增加。

[0116] 2. 负极面粘结力分析:通过以上数据可以发现,如果选用与正极面相同的PVDF材料进行涂布,负极面粘结力将会有较大幅度的降低,而选用了PVDF共聚度更高,熔点更低,同时增加涂层厚度的方案时,负极面粘结力随之增加。说明针对负极极片的特点,需要选择不同的材料方案,来达到功能性隔膜涂层与负极面有效粘结的目的。

[0117] 3. 倍率性能分析:通过以上数据可以发现,无论是正极面还是负极面,如果选用了共聚度更高、熔点更低、涂层厚度更厚的隔膜涂层方案时,对电池的倍率性能都会有不同程度的降低作用,这说明较高的聚合物溶胀度和涂覆厚度会影响到锂离子在极片界面的传导效率,从而增加电芯内阻和电化学极化,引起阳极的嵌锂不足或者局部的过度嵌锂,导致倍率性能的衰减。

[0118] 4. 循环衰减分析:通过以上数据可以发现,在正极面和负极面均达到很好粘结的实验方案,都获得了较好的电池循环容量保持。说明通过隔膜表面的这层功能化涂层,实现隔膜表面与电池正、负极界面的有效粘结,以此改善电池内部多层结构的界面贴合性,抑制软包聚合物锂离子电池的翘曲、变形以及锂枝晶的析出,从而可以实现电池长期循环的稳定性。

[0119] 综上,本发明提出了创新性的解决方案。由于聚烯烃基隔膜表面的非极性的惰性,无法与锂离子电池的正、负极材料之间发生相互粘合的作用力。所以,本发明针对正、负极材料的不同特点,选择了不同物性规格聚偏氟乙烯材料对隔膜的两个表面进行水性体系的功能化涂布,通过优选的功能性聚合物的涂布,来实现多孔性隔离膜与锂离子电池正、负极片表面的有效更大粘结,从而更大限度的改善电池内部多层结构的界面贴合性,提高电芯的整体性,有效改善了软包聚合物锂离子电池的翘曲、变形以及锂枝晶的析出,从而实现电池长期循环的稳定性和安全性的改善。