

说明书

发明名称: 极薄高强锂离子电池隔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池技术领域，具体来说涉及一种极薄高强锂离子电池隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池隔膜是锂电池至关重要的组件，在电池中作为绝缘层起着隔离正负极材料的作用，同时为锂离子的迁移提供通道。随着隔膜制备技术创新迭代，隔膜的轻薄化和功能化成为主流的发展趋势。厚度越薄的锂离子电池隔膜的内阻越小、离子电导率越高，且在锂离子电芯中占据的体积空间越小，最符合高倍率、高容量锂电池对隔膜的适配需求。但隔膜在轻薄化过程中由于厚度逐渐变薄，导致其抗穿刺强度变低，安全性变差，在电池应用端造成严重的安全事故，是一项至关重要的瓶颈问题。目前隔膜行业内主流产品的厚度为7~12um，将厚度低于7um以下的称为极薄隔膜，极薄隔膜的针刺强度很低，均约在3N以下，单位微米强度在0.5N/um以内。故如何突破极薄隔膜的强度瓶颈，是隔膜轻薄化的必由之路。

[0003] 发明内容

[0004] 针对现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种极薄高强锂离子电池隔膜。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述极薄高强锂离子电池隔膜的制备方法，该制备方法由熔体流延的高倍率拉伸和成核剂的加入实现产品结晶度的双重提高，同时初步实现电池隔膜厚度薄化。

[0006] 本发明的目的是通过下述技术方案予以实现的。

[0007] 一种极薄高强锂离子电池隔膜，由成核剂、超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂制备而成，按质量份数计，所述成核剂、超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂的比为(0.1~1):(15~35):(0.01~0.1):(65~85)，其中，成核剂为庚二酸和硬脂酸钙的混合物，按质量份数计，庚二酸和硬脂酸钙的比为(0.5~4):(1~4.5)，优选为(0.8~3.8):(1.2~4.2)。

- [0008] 在上述技术方案中，按质量份数计，所述成核剂、超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂的比为(0.3~1):(20~30):(0.01~0.05):(73~75)。
- [0009] 在上述技术方案中，所述超高分子量聚乙烯粉料的重均分子量为400~500万。
- [0010] 在上述技术方案中，所述成孔剂为白油和/或对苯二甲酸二辛酯(DOTP)。
- [0011] 在上述技术方案中，所述抗氧化剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧化剂1010)。
- [0012] 上述极薄高强锂离子电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：
- [0013] 步骤1，将成核剂、超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂混合，搅拌至均匀，得到预混原料；
- [0014] 在步骤1中，所述搅拌的温度为60~110℃，搅拌的转速为40~60RPM，搅拌的时间为20~40min。
- [0015] 步骤2，将所述预混原料注入挤出机，加热，得到热力学单相熔体，将热力学单相熔体进行熔体流延，得到结晶铸片，其中，所述熔体流延中激冷辊的线速度与热力学单相熔体进行熔体流延时流速的比值为5~50，线速度的单位为m/min，流速的单位为m/min；
- [0016] 在步骤2中，加热的时间为30~60s，加热的温度为170~230℃，优选为170~210℃。
- [0017] 在步骤2中，所述熔体流延中激冷辊的温度为15~25℃。
- [0018] 在步骤2中，所述挤出机为双螺杆挤出机，双螺杆挤出机的螺杆转速为100~240RPM，螺杆长径比为56~68。
- [0019] 在步骤2中，熔体流延时热力学单相熔体的温度为180~220℃。
- [0020] 步骤3，将结晶铸片经纵向拉伸和第一次横向拉伸，得到薄膜，萃洗，干燥，得到前驱体，将前驱体进行第二次横向拉伸，回缩，热定型，得到极薄高强锂离子电池隔膜。
- [0021] 在步骤3中，所述纵向拉伸和第一次横向拉伸的拉伸倍率各为5~15倍，所述纵向拉伸为于80~120℃以25~250%/s的速度拉伸。
- [0022] 在步骤3中，所述第一次横向拉伸为于110~140℃以10~150%/s的速度拉伸。

- [0023] 在步骤3中,所述萃洗为于25~55℃的萃取剂中萃洗60~240s,所述萃取剂为二氯甲烷溶液,二氯甲烷溶液中二氯甲烷的浓度>99%。
- [0024] 在步骤3中,所述干燥的温度为40~110℃,干燥的时间为10~40s。
- [0025] 在步骤3中,所述第二次横向拉伸为于120~150℃以2~30%/s的速度拉伸至1.2~2倍。
- [0026] 在步骤3中,所述回缩为于120~150℃的温度以0.5~5%/s的速度加热回缩,加热回缩的倍率为5~25%。
- [0027] 在步骤3中,所述热定型的温度为80~120℃,热定型的时间为5~50s。
- [0028] 与现有技术相比,本发明有益效果在于:
- [0029] 1.本发明提供一种极薄高强锂离子电池隔膜的制备方法,该方法通过使用超高分子聚乙烯粉料、成核剂异相结晶、高倍率流延拉伸,多重效应提高薄膜的结晶度,同时实现隔膜的薄化,制得高强极薄锂离子电池隔膜;
- [0030] 2.本发明制备所得极薄高强锂离子电池隔膜的厚度在0.54~5.26um,孔隙率在45.6~51.5%,平均孔径在42.1~50.2nm,离子电导率在2.47~3.24ms/cm,针刺强度在0.83~1.02N/um,离子电导率较常规薄膜(对比例1)提高1.2倍以上,针刺强度均超过0.8N/um,较常规薄膜提高60%以上,使隔膜同时兼具轻薄性和安全性,具有较好的应用前景和经济效益。

附图说明

- [0031] 图1为实施例2制备所得极薄高强锂离子电池隔膜截面的SEM;
- [0032] 图2为实施例3制备所得极薄高强锂离子电池隔膜截面的SEM。

具体实施方式

- [0033] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术方案。
- [0034] %/s: 为拉伸或回缩速度的单位,指单位时间内(1s)隔膜在原尺寸下拉伸或回缩比例。
- [0035] 加热回缩的倍率: 加热回缩倍率=1-(回缩后尺寸/原尺寸)。
- [0036] 下述实施例中涉及的原料及其产家信息如下:
- [0037] 成核剂: 庚二酸和硬脂酸钙的混合物,购自成都西亚化工股份有限公司;

- [0038] 超高分子量聚乙烯：韩国大韩油化工业株式会社；
- [0039] 抗氧化剂：1010，天津利安隆新材料股份有限公司；
- [0040] 白油：50#，浙江正信石油科技有限公司；
- [0041] DOTP：分析纯，山东蓝帆化工有限公司。
- [0042] 下述实施例中涉及的仪器及其型号信息如下：
- [0043] 隔膜生产线：韩国MZSTER公司，幅宽4m，线速50m/min；
- [0044] 马尔测厚仪：C1216型，德国马尔精密量具量仪有限公司；
- [0045] 分析天平：FA2204型，上海舍岩仪器有限公司；
- [0046] 压水仪：AAQ-5型，美国PMI仪器公司；
- [0047] 电导率测试仪：S2021型，江苏川源科技有限公司；
- [0048] 穿刺强度测定仪：DY05型，济南思克测试技术有限公司。
- [0049] 实施原理：本发明制备方法在流延阶段聚乙烯与成孔剂冷却发生相分离时异相结晶，提高结晶铸片结晶度；同时，在流延熔体时，使用激冷辊对结晶铸片进行高倍率拉伸，使聚乙烯分子发生规整的纵向排列，进一步提高结晶铸片的结晶度，多重效应提高结晶度，同时实现隔膜的薄化，制得极薄高强锂离子电池隔膜。
- [0050] 在本发明技术方案中，熔体流延过程中，热力学单相熔体呈片状贴附在激冷辊的辊面上，得到结晶铸片，激冷辊对结晶铸片进行超高倍率的拉伸，能使熔体流延状态的聚乙烯分子链顺着拉伸方向迅速规整排列，发生取向结晶，激冷辊冷却过程中聚乙烯与成孔剂因降温至相分离温度线以下而发生固液相分离，聚乙烯形成结晶，成核剂的加入可使聚乙烯以成核剂为异相晶核加速结晶，提高铸片结晶度，结晶度越高，产品的强度越大。
- [0051] 成孔剂在萃取剂中的相容性更好，使薄膜中的成孔剂被萃取出来，并将萃取剂在烘房烘干挥发，成孔剂在薄膜中占据的体积空间被置换，形成空孔。
- [0052] 第二次横向拉伸为小倍率拉伸，通过加热和分子取向双重作用，进一步提高薄膜的结晶度，固化薄膜微孔结构，增大薄膜强度；另外加热回缩可消除拉伸过程产生的内部应力，提高薄膜的热稳定性。

- [0053] 下述实施例中，厚度、孔隙率、离子电导率和针刺强度测试方法均参照国标《锂离子电池用聚烯烃隔膜》(GB/T 36363-2018)；孔径使用压水仪测试。
- [0054] 实施例1~4
- [0055] 一种极薄高强锂离子电池隔膜，由成核剂、超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂制备而成，按质量份数计，成核剂、超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂的比为X，其中，成核剂为庚二酸和硬脂酸钙的混合物，按质量份数计，庚二酸和硬脂酸钙的比为Y，超高分子量聚乙烯粉料的重均分子量为400，成孔剂为白油，抗氧化剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧化剂1010)。
- [0056] 上述极薄高强锂离子电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：
- [0057] 步骤1，将成核剂、超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂于预混搅拌罐中混合，于70℃以50RPM的转速搅拌30min至均匀，得到预混原料(超高分子量聚乙烯粉料此时溶胀)；
- [0058] 步骤2，通过气动隔膜泵将预混原料匀速注入螺杆长径比为64的同向双螺杆挤出机的入料口，于双螺杆挤出机中以170RPM的转速于200℃加热45s，得到热力学单相熔体，将200℃的热力学单相熔体沿熔体管线通过T型模头挤出，用于进行熔体流延，呈片状的热力学单相熔体贴附至20℃的激冷辊上骤冷，得到结晶铸片，其中，激冷辊的线速度与热力学单相熔体进行熔体流延时流速的比值为A，线速度的单位为m/min，流速的单位为m/min；
- [0059] 步骤3，将结晶铸片纵向拉伸：将结晶铸片顺着纵向拉伸机的辊筒牵引，于110℃以100%/s的速度拉伸至10倍(即拉伸倍率为10倍)，得到纵向高度取向的薄化薄膜；再将纵向高度取向的薄化薄膜由横拉机夹子夹持，于125℃的烘箱中以80%/s的速度拉伸至10倍(即拉伸倍率为10倍)，得到横向高度取向的薄膜，将薄膜由萃取辊牵引，浸入25℃的二氯甲烷溶液(二氯甲烷溶液中二氯甲烷的浓度>99wt%)中萃洗120s，由热辊牵引至烘房于60℃干燥25s，得到前驱体，将前驱体由横拉机夹子夹持，于130℃的烘箱中以15%/s的速度拉伸至1.5倍，再于135℃以2%/s速度加热回缩(横向幅宽回缩)，加热回缩(横向幅宽回缩)的倍率为15%，

最后于100℃的热辊牵引热处理20s以进行热定型，沿辊筒牵引，由收卷辊进行收卷，得到极薄高强锂离子电池隔膜。

[0060] 表1

实施例	X	Y	A
实施例 1	0.4: 25: 0.02: 74.6	0.8: 4.2	10
实施例 2	0.8: 25: 0.02: 74.2	3.8:1.2	30
实施例 3	1.2: 25: 0.02: 73.8	2.5:2.5	40
实施例 4	1: 25: 0.02: 74	3.8: 1.2	50

[0061] 图1~2为实施例2和实施例3制备所得极薄高强锂离子电池隔膜截面的SEM。成核剂的添加质量份数由0.4~1.2逐渐递增变化，成核剂的复配比例由庚二酸少于硬脂酸钙、庚二酸等于硬脂酸钙和庚二酸大于硬脂酸钙逐级变化，寻找结晶度达到最大的成核剂添加量和复配比例。

[0062] 对比例1

[0063] 一种锂离子电池隔膜，由超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂制备而成，按质量份数计，超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂的比为25: 0.02: 75，其中，超高分子量聚乙烯粉料的重均分子量为400万，成孔剂为白油，抗氧化剂为四[β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧化剂1010)。

[0064] 上述锂离子电池隔膜的制备方法，与实施例1中极薄高强锂离子电池隔膜的制备方法基本一致，唯一不同之处仅在于，本对比例中激冷辊的线速度与热力学单相熔体进行熔体流延时流速的比值为1且本对比例中步骤1中不含有成核剂。

[0065] 对比例2

[0066] 一种锂离子电池隔膜，与实施例4相同。

[0067] 上述锂离子电池隔膜的制备方法，与实施例4中极薄高强锂离子电池隔膜的制备方法基本一致，唯一不同之处仅在于，本对比例中激冷辊的线速度与热力学单相熔体进行熔体流延时流速的比值为1。

[0068] 对比例3

[0069] 一种锂离子电池隔膜，与对比例1相同。

[0070] 上述锂离子电池隔膜的制作方法，与对比例1中锂离子电池隔膜的制作方法基本一致，唯一不同之处仅在于，本对比例中激冷辊的线速度与热力学单相熔体进行熔体流延时流速的比值为50。

[0071] 表2为实施例1~4制备所得极薄高强锂离子电池隔膜及对比例1~3制备所得锂离子电池隔膜的厚度、孔隙率、平均孔径、离子电导率(测试温度为25℃)和针刺强度特性。实施例1~4制备所得极薄高强锂离子电池隔膜的厚度为0.54~5.26um，孔隙率为45.6~51.5%，平均孔径为42.1~50.2nm，离子电导率为2.47~3.24ms/cm，针刺强度为0.83~1.02N/um。

[0072] 由表2可知，随着激冷辊的线速度与热力学单相熔体进行熔体流延时流速的比值的增大，极薄高强锂离子电池隔膜孔隙率和孔径逐渐增大，极薄高强锂离子电池隔膜的离子电导率逐渐增大，较未进行熔体流延高倍率拉伸的薄膜提高1.2倍以上，针刺强度均超过0.8N/um，较未进行熔体流延高倍率拉伸的薄膜提高60%以上；同时随着成核剂添加量在本发明技术方案的范围内的逐渐增大，薄膜针刺强度逐渐增大，但超出本发明技术方案规定的范围后有明显降低，主要原因为成核剂的添加能提高薄膜的结晶度，进而提升薄膜强度，但过量添加时，成核剂作为体系异物，破坏了均相熔体的体系平衡，反而使得薄膜结晶度变小，强度降低。

[0073] 由对比例1~3可知，当仅添加成核剂或仅进行熔体流延高倍率拉伸时，虽能一定程度上提高产品的离子电导率和针刺强度，但远不如成核剂和熔体流延高倍率拉伸协同的效果显著。

[0074] 表2

基膜编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3
厚度 (μm)	5.26	2.01	1.61	0.54	9.10	7.31	3.02
孔隙率 (%)	45.6	49.2	50.4	51.5	39.6	40.2	48.3
平均孔径 (nm)	42.1	45.7	47.8	50.2	38.5	39.0	45.3
离子电导 率 (ms/cm)	2.47	2.98	3.06	3.24	1.11	1.25	3.03
针刺强度 $\text{N}/\mu\text{m}$	0.83	0.87	0.81	1.02	0.49	0.61	0.79

[0075] 以上对本发明做了示例性的描述，应该说明的是，在不脱离本发明的核心的情况下，任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

权利要求书

- [权利要求 1]

一种极薄高强锂离子电池隔膜，其特征在于，由成核剂、超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂制备而成，按质量份数计，所述成核剂、超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂的比为(0.1 ~ 1): (15 ~ 35): (0.01 ~ 0.1): (65 ~ 85)，其中，成核剂为庚二酸和硬脂酸钙的混合物，按质量份数计，庚二酸和硬脂酸钙的比为(0.5 ~ 4): (1 ~ 4.5)。
- [权利要求 2]

根据权利要求1所述的极薄高强锂离子电池隔膜，其特征在于，所述超高分子量聚乙烯粉料的重均分子量为400 ~ 500万。
- [权利要求 3]

根据权利要求1或2所述的极薄高强锂离子电池隔膜，其特征在于，所述成孔剂为白油和/或对苯二甲酸二辛酯。
- [权利要求 4]

根据权利要求3所述的极薄高强锂离子电池隔膜，其特征在于，所述抗氧化剂为四[β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。
- [权利要求 5]

如权利要求1 ~ 4中任意一项所述极薄高强锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤1，将成核剂、超高分子量聚乙烯粉料、抗氧化剂和成孔剂混合，搅拌至均匀，得到预混原料；

步骤2，将所述预混原料注入挤出机，加热，得到热力学单相熔体，将热力学单相熔体进行熔体流延，得到结晶铸片，其中，所述熔体流延中激冷辊的线速度与热力学单相熔体进行熔体流延时流速的比值为5 ~ 50，线速度的单位为m/min，流速的单位为m/min；

步骤3，将结晶铸片经纵向拉伸和第一次横向拉伸，得到薄膜，萃洗，干燥，得到前驱体，将前驱体进行第二次横向拉伸，回缩，热定型，得到极薄高强锂离子电池隔膜。
- [权利要求 6]

根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，在步骤1中，所述搅拌的温度为60 ~ 110℃，搅拌的转速为40 ~ 60RPM，搅拌的时间为

- 20 ~ 40min; 在步骤2中, 所述挤出机为双螺杆挤出机, 双螺杆挤出机的螺杆转速为100 ~ 240RPM, 螺杆长径比为56 ~ 68。
- [权利要求 7] 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤2中, 加热的时间为30 ~ 60s, 加热的温度为170 ~ 230℃, 优选为170 ~ 210℃; 在步骤2中, 所述熔体流延中激冷辊的温度为15 ~ 25℃; 在步骤2中, 熔体流延时热力学单相熔体的温度为180 ~ 220℃。
- [权利要求 8] 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤3中, 所述纵向拉伸和第一次横向拉伸的拉伸倍率各为5 ~ 15倍, 所述纵向拉伸为于80 ~ 120℃以25 ~ 250 % /s的速度拉伸; 所述第一次横向拉伸为于110 ~ 140℃以10 ~ 150 % /s的速度拉伸; 在步骤3中, 所述第二次横向拉伸为于120 ~ 150℃以2 ~ 30 % /s的速度拉伸至1.2 ~ 2倍; 在步骤3中, 所述回缩为于120 ~ 150℃的温度以0.5 ~ 5 % /s的速度加热回缩, 加热回缩的倍率为5 ~ 25 %。
- [权利要求 9] 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤3中, 所述萃洗为于25 ~ 55℃的萃取剂中萃洗60 ~ 240s, 所述萃取剂为二氯甲烷溶液, 二氯甲烷溶液中二氯甲烷的浓度>99%。
- [权利要求 10] 根据权利要求5所述的制备方法, 其特征在于, 在步骤3中, 所述干燥的温度为40 ~ 110℃, 干燥的时间为10 ~ 40s。 在步骤3中, 所述热定型的温度为80 ~ 120℃, 热定型的时间为5 ~ 50s。