

一种高低温粘接浆料及锂电池隔膜的制备方法和锂电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域，具体的，涉及一种高低温粘接浆料及锂电池隔膜的制备方法和锂电池。

背景技术

[0002] 随着电池能量密度需求越来越高，高镍、硅碳等新兴材料添加量越来越高，这些材料提供高容量的同时，在充放电的过程中有显著循环缩胀，导致电极-隔膜-电极组成的极组体系在蠕动中发生扭曲变形乃至形成缝隙，轻则影响电池的外形导致电池包鼓胀，重则导致负极表面析锂，电池出现内短、自放电、自燃、爆炸等安全隐患。

[0003] 为了解决上述问题，普遍采用的方法是将隔膜进行表面改性，使之具备粘接性，使得电极-隔膜-电极体系间形成粘接层，固化界面；常用的粘接材料有聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVDF-HFP 共聚物）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚丙烯腈（PAN）等；使用的工艺路线有油系（聚合物溶解在有机溶剂中，将溶液进行涂布，对聚烯烃基膜进行表面改性）和水系（聚合物分散在水中，形成该聚合物的悬浮液，将悬浮液进行涂布，对聚烯烃基膜进行表面改性）两种。

[0004] 油系路线隔膜与电极的粘接效果较好，但溶剂的成本及环境控制成本高；水系路线最常用的是 PVDF-HFP 共聚物，使用的分散体系是水，无废气废液产生，成本低，环保亲和性好，但与极片的粘接力弱，需要在高温环境下软化才能有较好粘接性。

发明内容

[0005] 本发明提出一种高低温粘接浆料及锂电池隔膜的制备方法和锂电池，解决了相关技术中的锂电池用水系粘接材料与极片的粘接力差，并且需要在高温环境下软化才能有较好粘接性的问题。

[0006] 本发明的技术方案如下：

一种高低温粘接浆料，包括以下质量份的组分：粘接材料 10~15 份、增稠剂 5~15 份、粘结剂 2~15 份、分散剂 0~0.5 份、水 50~80 份，所述粘接材料为低温粘接材料包覆高温粘接材料，所述粘接材料的原料包括质量比为 1:9~9:1 的低温粘接材料 and 高温粘接材料。

[0007] 作为进一步的技术方案，所述增稠剂包括羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺中的一种或两种。

[0008] 作为进一步的技术方案，所述粘结剂包括聚乙烯醇、丙烯酸中的一种或两种。

[0009] 作为进一步的技术方案，所述分散剂包括季铵盐分散剂、丙烯酸酯型高分子分散剂、聚酯型高分子分散剂中的一种或多种。

[0010] 作为进一步的技术方案，所述低温粘接材料的质量 $\leq$ 所述高温粘接材料的质量。

[0011] 本发明限定低温粘接材料的质量 $\leq$ 高温粘接材料的质量，进一步提高了粘接浆料与极片的高低温粘接力。

[0012] 作为进一步的技术方案，所述低温粘接材料和高温粘接材料的质量比为 1:2~4。

[0013] 本发明中限定低温粘接材料和高温粘接材料的质量比为 1:2~4，进一步提高了粘接浆料与极片的高低温粘接力。

[0014] 作为进一步的技术方案，所述低温粘接材料为聚丙烯酸酯类聚合物，所述高温粘接材料为含氟类聚合物。

[0015] 作为进一步的技术方案，所述聚丙烯酸酯类聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯，所述含氟类聚合物可以为任意含有氟原子的聚合物，例如可以是聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物中的一种或多种，优选为聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物。

[0016] 作为进一步的技术方案，所述粘接材料的制备方法包括以下步骤：将低温粘接材料和高温粘接材料混合均匀后，熔融挤出，造粒，得到粘接材料。

[0017] 作为进一步的技术方案，所述粘接材料为乙烯-乙烯醇共聚物改性粘接材料。

[0018] 本发明中粘接材料经乙烯-乙烯醇共聚物改性后，进一步提高了粘接浆料与极片的高低温粘接力。

[0019] 作为进一步的技术方案，所述乙烯-乙烯醇共聚物改性粘接材料的原料包括质量比为 1~5:15 的乙烯-乙烯醇共聚物和粘接材料。

[0020] 作为进一步的技术方案，所述乙烯-乙烯醇共聚物改性粘接材料的原料包括质量比为 1:5 的乙烯-乙烯醇共聚物和粘接材料。

[0021] 本发明限定乙烯-乙烯醇共聚物改性粘接材料的原料包括质量比为 1:5 的乙烯-乙烯醇共聚物和粘接材料，更进一步的提高了粘接浆料与极片的高低温粘接力。

[0022] 作为进一步的技术方案，所述乙烯-乙烯醇共聚物改性粘接材料的制备方法包括以下步骤：将乙烯-乙烯醇共聚物溶于溶剂后，加入粘接材料混合均匀，干燥，得到乙烯-乙烯醇共聚物改性粘接材料。

[0023] 作为进一步的技术方案，所述溶剂可以为任意溶解乙烯-乙烯醇共聚物的溶剂，优选

为水和正丙醇的混合溶剂。

[0024] 本发明还提出了一种锂电池隔膜的制备方法，包括以下步骤：将所述的高低温粘接浆料涂覆在聚烯烃基膜表面，干燥，得到锂电池隔膜。

[0025] 作为进一步的技术方案，所述涂覆包括全面涂覆、点涂覆、间歇涂覆、条纹涂覆中的一种。

[0026] 作为进一步的技术方案，所述全面涂覆采用凹版涂覆；

作为进一步的技术方案，所述点涂覆采用喷涂做成随机点状或采用点涂设备做成矩阵均匀分布点状。

[0027] 本发明还提出了一种锂电池，原料包括所述的锂电池隔膜。

[0028] 本发明的工作原理及有益效果为：

本发明提供了一种与极片粘接力好的高低温粘接浆料，包括粘接材料、增稠剂、粘结剂、分散剂和水，其中粘接材料为低温粘接材料包覆高温粘接材料，该粘接材料不仅具有室温粘接性，还具有强的高温粘接性能，其粘接温区涵盖了锂电池从电芯制备到后续使用的绝大部分场景，使隔膜和极片有充足的粘接性能，可保证电芯全生命周期的性能稳定。

附图说明

[0029] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0030] 图1为本发明实施例1得到的高低温粘接浆料制备的点涂的粘接涂层锂电池隔膜放大15.00K倍的SEM图；

图2为本发明实施例1得到的高低温粘接浆料制备的点涂的粘接涂层锂电池隔膜放大100倍的SEM图；

图3为本发明对比例1得到的高低温粘接浆料制备的点涂的粘接涂层锂电池隔膜放大15.00K倍的SEM图。

具体实施方式

[0031] 下面将结合本发明实施例，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都涉及本发明保护的范围。

[0032] 以下实施例及对比例中原料的参数如下：

聚甲基丙烯酸甲酯为PMMA CM-211；

聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物的品牌为 sigma，平均 Mw 为 400000，平均 Mn 为 130000；

乙烯-乙醇共聚物购自上海甄准生物科技有限公司，货号：55207345；

聚乙烯醇为 PVA 2488；

聚丙烯酰胺为阳离子聚丙烯酰胺，重均分子量为 1800 万。

[0033] 实施例 1

S1、将聚甲基丙烯酸甲酯 13.5 份和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 1.5 份混合均匀后，熔融挤出，造粒，得到粘接材料；

S2、将水 69.9 份和十八烷基二甲基苄基氯化铵季铵盐 0.1 份混合搅拌 10min 后，加入粘接材料 15 份继续搅拌 90min，加入羧甲基纤维素钠 5 份继续搅拌 10min，最后加入聚乙烯醇 10 份搅拌 30min 得到高低温粘接浆料（SEM 图如图 1 所示）。

[0034] 实施例 2

S1、将聚甲基丙烯酸甲酯 13.5 份和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 1.5 份混合均匀后，熔融挤出，造粒，得到粘接材料；

S2、将水 50 份和埃夫卡 EFKA-4560 高分子量聚丙烯酸酯型分散剂 0.5 份混合搅拌 5min 后，加入粘接材料 10 份继续搅拌 10min，加入聚丙烯酰胺 10 份继续搅拌 5min，最后加入丙烯酸 2 份搅拌 5min 得到高低温粘接浆料。

[0035] 实施例 3

S1、将聚甲基丙烯酸甲酯 13.5 份和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 1.5 份混合均匀后，熔融挤出，造粒，得到粘接材料；

S2、将水 80 份和粘接材料 13 份搅拌 120min，加入聚丙烯酰胺 15 份继续搅拌 20min，最后加入丙烯酸 15 份搅拌 30min 得到高低温粘接浆料。

[0036] 实施例 4

与实施例 1 的区别仅在于：S1、将聚甲基丙烯酸甲酯 7.5 份和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 7.5 份混合均匀后，熔融挤出，造粒，得到粘接材料。

[0037] 实施例 5

与实施例 1 的区别仅在于：S1、将聚甲基丙烯酸甲酯 5 份和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 10 份混合均匀后，熔融挤出，造粒，得到粘接材料。

[0038] 实施例 6

与实施例 1 的区别仅在于：S1、将聚甲基丙烯酸甲酯 3 份和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物

12 份混合均匀后，熔融挤出，造粒，得到粘接材料。

[0039] 实施例 7

与实施例 1 的区别仅在于：S1、将聚甲基丙烯酸甲酯 1.5 份和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 13.5 份混合均匀后，熔融挤出，造粒，得到粘接材料。

[0040] 实施例 8

S1、将聚甲基丙烯酸甲酯 3 份和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 12 份混合均匀后，熔融挤出，造粒，得到粘接材料；

S2、将乙烯-乙醇共聚物 1g 溶于体积比为 1:1 的水和正丙醇的混合溶剂 100mL 中，加入粘接材料 15g 在 500rpm 搅拌 20min 混合均匀后，过滤，干燥，得到乙烯-乙醇共聚物改性粘接材料；

S3、将水 69.9 份和十八烷基二甲基苄基氯化铵季铵盐 0.1 份混合搅拌 10min 后，加入乙烯-乙醇共聚物改性粘接材料 15 份继续搅拌 90min，加入羧甲基纤维素钠 5 份继续搅拌 10min，最后加入聚乙烯醇 10 份搅拌 30min 得到高低温粘接浆料。

[0041] 实施例 9

与实施例 8 的区别仅在于：乙烯-乙醇共聚物 3g。

[0042] 实施例 10

与实施例 8 的区别仅在于：乙烯-乙醇共聚物 5g。

[0043] 对比例 1

将水 69.9 份和十八烷基二甲基苄基氯化铵季铵盐 0.1 份混合搅拌 10min 后，加入聚甲基丙烯酸甲酯 13.5 份、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 1.5 份继续搅拌 90min，加入羧甲基纤维素钠 5 份继续搅拌 10min，最后加入聚乙烯醇 10 份搅拌 30min 得到高低温粘接浆料（SEM 图如图 2 所示）。

[0044] 制备锂电池隔膜：

（1）将实施例 1 得到的高低温粘接浆料以 130m/min 的速度，点涂在聚烯烃基膜表面，聚烯烃基膜的厚度为 5 μm ，通过 80℃烘箱烘干涂层表面水分，得到点涂的粘接涂层锂电池隔膜，涂层厚度 3.5 μm ，覆盖率 15%，SEM 图如图 1~2 所示。

[0045] （2）将实施例 1 得到的高低温粘接浆料以 100m/min 的速度，辊涂在聚烯烃基膜表面，聚烯烃基膜的厚度为 5 μm ，通过 80℃烘箱烘干涂层表面水分，得到辊涂满涂的粘接涂层锂电池隔膜，涂层厚度 1.5 μm 。

[0046] (3) 将实施例 1 得到的高低温粘接浆料以 130m/min 的速度, 喷涂在聚烯烃基膜表面, 聚烯烃基膜的厚度为 5 μ m, 通过 80℃烘箱烘干涂层表面水分, 得到喷涂的粘接涂层锂电池隔膜, 涂层厚度 3.5 μ m, 覆盖率 28%。

[0047] (4) 将对比例 1 得到的高低温粘接浆料以 130m/min 的速度, 点涂在聚烯烃基膜表面, 聚烯烃基膜的厚度为 5 μ m, 通过 80℃烘箱烘干涂层表面水分, 得到点涂的粘接涂层锂电池隔膜, 涂层厚度 3.5 μ m, 覆盖率 15%, SEM 图如图 3 所示。

[0048] 性能测试:

将实施例 1~10 及对比例 1 得到的高低温粘接浆料进行粘接力测试, 测试方法: 参考制备锂电池隔膜 (1) 的方法分别将实施例 1~10 及对比例 1 得到的高低温粘接浆料制备成点涂的粘接涂层锂电池隔膜和点涂的粘接涂层极片, 然后截取 100mm $\times$ 30mm 样品, 将隔膜涂层一侧和极片涂层一侧对应, 置于热压机下, 通过 80℃、0.3MPa 压力, 热压 1s, 之后使用电子拉力机, 测量隔膜涂层与极片涂层间的粘附力, 结果如表 1 所示。

[0049] 表 1 隔膜涂层与极片涂层间的粘附力

项目	30℃粘接力 (N/m)	50℃粘接力 (N/m)	70℃粘接力 (N/m)	90℃粘接力 (N/m)
实施例1	1.5	2.6	3.3	4.5
实施例2	1.4	2.2	2.9	3.8
实施例3	1.2	2.1	2.7	3.3
实施例4	1.7	2.7	3.6	4.9
实施例5	1.9	3.0	4.4	5.6
实施例6	2.1	3.5	4.6	6.2
实施例7	1.8	2.8	4.0	5.3
实施例8	2.5	3.9	5.1	6.8
实施例9	3.1	4.6	5.9	7.3
实施例10	2.7	4.3	5.5	7.1
对比例1	1.1	1.8	2.4	3.1

[0050] 由表 1 可以看出, 本发明提供的粘接浆料 30℃粘接力在 1.2N/m 以上、50℃粘接力在 2.1N/m 以上、70℃粘接力在 2.7N/m 以上、90℃粘接力在 3.3N/m 以上, 与极片具有良好的高低温粘接力。

[0051] 与对比例 1 相比, 实施例 1 中添加低温粘接材料包覆高温粘接材料, 得到的粘接浆料的 30℃、50℃、70℃和 90℃的粘接力均好于对比例 1, 说明低温粘接材料包覆高温粘接材料作为粘接材料可以提高粘接浆料与极片的高低温粘接力。

[0052] 实施例 4~7 得到的粘接浆料的 30℃、50℃、70℃和 90℃的粘接力均好于实施例 1, 说明低温粘接材料的质量 $\leq$ 高温粘接材料的质量, 进一步提高了粘接浆料与极片的高低温粘接力。

[0053] 实施例 5~6 得到的粘接浆料的 30℃、50℃、70℃和 90℃的粘接力均好于实施例 4 和实施例 7, 说明低温粘接材料和高温粘接材料的质量比为 1:2~4, 进一步提高了粘接浆料与极片的高低温粘接力。

[0054] 实施例 8~10 得到的粘接浆料的 30℃、50℃、70℃和 90℃的粘接力均好于实施例 6, 说明粘接材料经乙烯-乙醇共聚物改性后, 进一步提高了粘接浆料与极片的高低温粘接力。

[0055] 实施例 9 得到的粘接浆料的 30℃、50℃、70℃和 90℃的粘接力均好于实施例 8 和实施例 10, 说明乙烯-乙醇共聚物和粘接材料的质量比为 1:5, 更进一步的提高了粘接浆料与极片的高低温粘接力。

[0056] 以上仅为本发明的较佳实施例而已, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种高低温粘接浆料，其特征在于，包括以下质量份的组分：粘接材料 10~15 份、增稠剂 5~15 份、粘结剂 2~15 份、分散剂 0~0.5 份、水 50~80 份，所述粘接材料为低温粘接材料包覆高温粘接材料，所述粘接材料的原料包括质量比为 1:9~9:1 的低温粘接材料 and 高温粘接材料。
2. 根据权利要求 1 所述的一种高低温粘接浆料，其特征在于，所述低温粘接材料的质量 $\leq$ 所述高温粘接材料的质量。
3. 根据权利要求 2 所述的一种高低温粘接浆料，其特征在于，所述低温粘接材料和高温粘接材料的质量比为 1:2~4。
4. 根据权利要求 3 所述的一种高低温粘接浆料，其特征在于，所述低温粘接材料为聚丙烯酸酯类聚合物，所述高温粘接材料为含氟类聚合物。
5. 根据权利要求 1 所述的一种高低温粘接浆料，其特征在于，所述粘接材料的制备方法包括以下步骤：将低温粘接材料和高温粘接材料混合均匀后，熔融挤出，造粒，得到粘接材料。
6. 根据权利要求 5 所述的一种高低温粘接浆料，其特征在于，所述粘接材料为乙烯-乙烯醇共聚物改性粘接材料。
7. 根据权利要求 6 所述的一种高低温粘接浆料，其特征在于，所述乙烯-乙烯醇共聚物改性粘接材料的原料包括质量比为 1~5:15 的乙烯-乙烯醇共聚物和粘接材料。
8. 根据权利要求 7 所述的一种高低温粘接浆料，其特征在于，所述乙烯-乙烯醇共聚物改性粘接材料的制备方法包括以下步骤：将乙烯-乙烯醇共聚物溶于溶剂后，加入粘接材料混合均匀，干燥，得到乙烯-乙烯醇共聚物改性粘接材料。
9. 一种锂电池隔膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将权利要求 1~8 任意一项所述的高低温粘接浆料涂覆在聚烯烃基膜表面，干燥，得到锂电池隔膜。
10. 一种锂电池，其特征在于，原料包括权利要求 9 所述的锂电池隔膜。