

说明书

发明名称: 电池隔膜及其所制备的锂电池

技术领域

[0001] 本申请涉及二次电池材料技术领域，特别是涉及一种锂离子电池的隔膜及其所制备的锂电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池是一种二次电池，它不仅可以将电能转化成化学能，将能量储存起来，还可以将化学能转化成电能，给用电器提供电能。锂离子电池由于具有较高的能量密度，较长的循环寿命而得到了广泛的应用。时间进入了21世纪以后，随着笔记本电脑、智能手机、电动汽车的普及，锂离子电池得到了应用变得更加广泛。

[0003] 隔膜作为锂离子电池的重要部件，其基本要求是要就有高的离子导通率以及低的电子导通率。目前常用的锂电池隔膜是由聚烯材料经过单向拉伸或者双向拉伸制备得到的多孔材料。该材料具有良好的离子导通能力、优秀的力学性能、且耐电解液。

[0004] 由于聚烯烃的熔点较低，导致耐热性较差，一般需要在其上涂覆一层陶瓷涂层来改善其耐热性能。然而，目前使用陶瓷涂层虽然可改善隔膜的耐热收缩性能，但陶瓷涂层与隔膜之间的粘接性能较差，导致陶瓷涂层容易产生剥离于隔膜的问题产生，因此如何提高涂层的粘接强度是需要解决的关键问题。

[0005] 发明内容

[0006] 因此，本申请的主要目的在于提供一种电池隔膜及其所制备的锂电池，以更优化上述所提之问题。

[0007] 为了解决上述技术问题，本申请的目的在于，提供一种电池隔膜，包括：一多孔基材或一由多孔基材及位于多孔基材上的耐热层所构成的复合材；以及一粘接层，形成于所述多孔基材上或所述复合材上，其中所述粘接层包含具有粘接性能的高分子材料，且所述粘接层具有一涂敷系数C，所述涂敷系数C等于所述粘接层的粘接强度A与单位涂层厚度的透气增加值P的比值，满足关系式 $C = A/P$

P, 且所述涂敷系数C的比值范围为 $0.3 < C < 1$, 其中, 所述粘接层的粘接强度A的单位为N/m, 所述粘接层的单位涂层厚度的透气增加值P的单位为s/100cc/ μm 。

- [0008] 如上所述电池隔膜, 其中, 所述粘接层包括粘接性高分子材料或者粘接性高分子材料与填料的混合, 所述填料包括有机的或者无机的耐高温材料。
- [0009] 如上所述电池隔膜, 其中, 所述粘接性高分子材料包括聚偏氟乙烯均聚物、聚偏氟乙烯共聚物, 甲基丙烯酸甲酯的均聚物、甲基丙烯酸甲酯的共聚物或者它们的混合物。
- [0010] 如上所述电池隔膜, 其中, 所述聚偏氟乙烯共聚物中偏氟乙烯单体的摩尔比例是高于50%, 而其它共聚单体可以是选自六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯与乙酸乙烯酯中的一种或者多种。
- [0011] 如上所述电池隔膜, 其中, 所述粘接层可位于所述多孔基材的单侧面、所述多孔基材的双侧面、所述复合材的单侧面或所述复合材的双侧面上。
- [0012] 如上所述电池隔膜, 其中, 所述耐热层包括陶瓷材料、耐热高分子材料或是陶瓷材料与耐热高分子材料的混合。
- [0013] 本申请的另一目的在于, 提供一种电池隔膜, 其特征在于, 包括: 一多孔基材; 以及一粘接层, 形成于所述多孔基材一侧上, 其中所述粘接层包含具有粘接性能的高分子材料, 所述高分子材料包括聚偏氟乙烯(PVDF), 所述粘接层具有一涂敷系数C, 所述涂敷系数C等于所述粘接层的粘接强度A与单位涂层厚度的透气增加值P的比值, 满足关系式 $C = A/P$, 且所述涂敷系数C的比值范围为 $0.4 < C < 0.9$, 其中, 所述粘接层的粘接强度A的单位为N/m, 所述粘接层的单位涂层厚度的透气增加值P的单位为s/100cc/ μm 。
- [0014] 如上所述电池隔膜, 其中, 所述聚偏氟乙烯共聚物的原材料结晶度位于10%–50%之间。
- [0015] 如上所述电池隔膜, 其中, 所述粘接层系利用水性聚偏氟乙烯涂覆, 所述水性聚偏氟乙烯的晶区中的 α 相的占比为大于30%且小于70%。

- [0016] 如上所述电池隔膜，其中，所述粘接层系利用油性聚偏氟乙烯涂覆，所述粘接层系利用油性聚偏氟乙烯的晶区中的 α 相的占比为小于20%。
- [0017] 本申请的另一目的在于，提供一种锂电池，其特征在于，包括：一正极、一负极和一如上所述的电池隔膜，所述电池隔膜位于所述正极和所述负极之间。
- [0018] 本申请通过在隔膜涂层中引入粘接性高分子材料，提升隔膜与极片之间的粘接性能。此外，在隔膜涂层中引入芳纶等耐热高分子材料，可提升隔膜的破膜温度。再者，还在隔膜涂层中引入陶瓷，藉此提升隔膜的耐热收缩性能。透过上述改良手段，能有效解决现今陶瓷涂层由于粘接强度不足所容易产生之剥离于隔膜的问题。此外，本申请通过设计涂敷系数C值来表示出涂层的粘接性能与透气性能，并将其限定在一定较佳的范围内，就可以非常便利的方式来评估并保证隔膜的粘接性能以及透气性能是否达到要求。

附图说明

- [0019] 图1为本申请一种实施例的电池隔膜的剖面结构示意图。
- [0020] 图2为本申请另一种实施例的电池隔膜的剖面结构示意图。
- [0021] 图3为本申请又一种实施例的电池隔膜的剖面结构示意图。
- [0022] 图4为本申请再一种实施例的电池隔膜的剖面结构示意图。
- [0023] 图5为本申请一种实施例的电池隔膜制备加工方法的流程图。

具体实施方式

- [0024] 以下各实施例的说明是参考附加的图式，用以例示本申请可用以实施的特定实施例。本申请所提到的方向用语，例如「上」、「下」、「前」、「后」、「左」、「右」、「内」、「外」、「侧面」等，仅是参考附加图式的方向。因此，使用的方向用语是用以说明及理解本申请，而非用以限制本申请。
- [0025] 附图和说明被认为在本质上是示出性的，而不是限制性的。在图中，结构相似的单元是以相同标号表示。另外，为了理解和便于描述，附图中示出的每个组件的尺寸和厚度是任意示出的，但是本申请不限于此。
- [0026] 在附图中，为了清晰起见，夸大了层、膜、区域等的厚度。在附图中，为了理解和便于描述，夸大了一些层和区域的厚度。将理解的是，当例如层、膜、区

域或基底的组件被称作“在”另一组件“上”时，所述组件可以直接在所述另一组件上，或者也可以存在中间组件。

[0027] 另外，在说明书中，除非明确地描述为相反的，否则词语“包括”将被理解为意指包括所述组件，但是不排除任何其它组件。此外，在说明书中，“在.....上”意指位于目标组件上方或者下方，而不意指必须位于基于重力方向的顶部上。

[0028] 为更进一步阐述本申请为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效，以下结合附图及具体的实施例，对依据本申请提出的一种电池隔膜及其制备的质子交换膜膜片，其具体实施方式、结构、特征及其功效，详细说明如后。

[0029] 本申请一种实施例的电池隔膜1，请同时参阅图1，其包含：一多孔基材11、位于所述多孔基材11一侧上的耐热层13，其中多孔基材11与耐热层13系共同构成一复合材；一粘接层12，形成于所述复合材上。另一种选择是，如图3所示，省略耐热层13结构，只剩下多孔基材11，而将粘接层12直接形成于所述多孔基材11一侧上。不论所述粘接层12是形成于所述多孔基材11上或所述复合材上，其中所述粘接层12包含由具有粘接性能的高分子材料121所集合形成的集合层，且所述粘接层12具有一涂敷系数C，所述涂敷系数C等于所述粘接层12的粘接强度A与单位涂层厚度的透气增加值P的比值，满足关系式 $C=A/P$ ，且所述涂敷系数C的比值范围为 $0.3<C<1$ ，其中，所述粘接层12的粘接强度A的单位为N/m，所述粘接层12的单位涂层厚度的透气增加值P的单位为s/100cc/ μm 。

[0030] 在本实施例中，多孔基材11指的是在基材的内部具有空隙或者孔隙的材料，其可以是无纺布、纸状片材等由纤维状物形成的多孔性片材；或在这些微多孔膜、多孔性片材上层叠1层以上的其他的多孔性层而得到的复合多孔片材等。多孔基材还可以是通过单向或者多向拉伸后，干法或者湿法得到的具有多孔结构的聚烯烃材料，或者通过非溶剂诱导相分离、热诱导相分离、蒸汽诱导相分离等方法得到的多孔材料。而所述的聚烯烃材料一般是指聚乙烯、聚丙烯。多孔基材11还可以是通过静电纺丝等方法制备得到基材的材质可以是有聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、芳纶、聚砜、聚醚醚酮、聚酰亚胺等材料的纤维中的一种

或者多种得到。多孔基材11的厚度一般在3–30 μm 之间，且多孔基材11的透气值在30–500s/100ml之间。

[0031] 在本实施例中，所述粘接层12可以设置在位于所述复合材的双侧面上，其在所述复合材的每一侧面上的面密度为0.1–6.0g/m²之间，然不在此限，所述粘接层12也可以只设置在所述复合材的单侧面上或是多孔基材11的单侧面或双侧面上。在本实施例中，所述粘接层12包含由具有粘接性能的高分子材料121，例如是聚偏氟乙烯(PVDF)微粒或丙烯酸(acrylic)微粒所集合形成的集合层，然不限于此颗粒状，具有粘接性能的高分子材料121也可以是纤维状、还可以是网状的、还可以是交联状的。

[0032] 而具有粘接性能的高分子材料121可以是指聚偏氟乙烯类或者聚丙烯酸酯类高分子材料，其中聚丙烯酸酯类树脂是由甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸乙酯、苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酰胺、异丁烯、丙烯腈等材料的共聚，还可以是甲基丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯酸酯、苯乙烯、乙二醇、丙烯腈等单体中的多种聚合而成，而该树脂也可能进行了交联反应后得到的，且该树脂还可能是具有核壳结构的材料，也就是核层和壳层的材料不同。因此，在一些实施例中，所述粘接层12包括粘接性高分子材料，而所述粘接性高分子材料包括聚偏氟乙烯均聚物、聚偏氟乙烯共聚物，甲基丙烯酸甲酯的均聚物、甲基丙烯酸甲酯的共聚物或者它们的混合物。

[0033] 在本实施例中，聚偏氟乙烯(PVDF)类树脂是一偏氟乙烯单体为主体的含氟高分子材料。可以是均聚的聚偏氟乙烯，也可以是共聚的聚偏氟乙烯，如偏氟乙烯与四氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物、偏氟乙烯与三氟乙烯的共聚物、乙聚偏氟乙烯与丙烯酸系聚合物的混合物、及聚偏氟乙烯共聚物，其中共聚单体可以选自六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、乙酸乙烯酯等单体。

[0034] 在一些实施例中，所述粘接层12包括粘接性高分子材料或者粘接性高分子材料与填料的混合，所述填料包括有机的或者无机的耐高温材料，其中无机耐高温材料包括氧化铝、勃姆石、硫酸钡、氢氧化镁、钛酸钡等陶瓷材料，有机耐高

温材料包括聚酰亚胺微球、交联型聚丙烯酸、交联型丙烯酸酯、交联型聚甲基丙烯酸(酯)、交联型聚苯乙烯、交联型聚硅氧烷、聚砒、聚丙烯腈等。

- [0035] 在本实施例中，所述粘接层12的单位涂层厚度的透气增加值P即所述粘接层12的透气值与多孔基材11的透气值的差值与粘接层厚度的比值，其约在0–50s/100cc/ μm ，更优选为0–30s/100cc/ μm ，进一步优选地0–15s/100cc/ μm 。而“单位涂层厚度的透气度”是指，粘接层12的透气度与多孔基材11的透气度之差除以粘接层12的厚度而获得的值。透气度的单位为“s/100cc”，并且粘接层12的厚度单位为“ μm ”。在本实施例中，所述粘接层12包括高分子树脂材料或高分子树脂与陶瓷材料的混合，粘接层12表面的平滑度为1.30以下。
- [0036] 在一些实施例中，油性粘接涂层与水性粘接涂层相比，由于具有更高的覆盖面积，其往往具有较好的粘接强度，但是透气性能较差。粘接强度越好，则隔膜与极片之间结合的越紧密，可以大大地提升隔膜的体积能量密度。由于在充放电循环过程中会导致产气，而气体存在于隔膜和极片之间会导致离子导通能力变差，所以电池循环寿命也会缩短。由于粘接层的存在，可以避免这一问题。但是粘接层的存在会导致透气性能下降，降低了离子导通能力，所以需要同时控制隔膜的粘接强度和透气性，使得其综合性能达到最优。因此上述的粘接层12所具有涂敷系数C，其比值范围为 $0.3 < C < 1$ ，如此的参数限制，将可使本申请的电池隔膜1达到粘接强度和透气性的最佳设计。
- [0037] 在本实施例中，上述的粘接层12所具有涂敷系数C比值范围约在 $0.3 < C < 1$ ，然不限于此，在一些实施例中，涂敷系数C比值范围亦可优选为 $0.5 < C < 1$ 、 $0.3 < C < 0.8$ 或 $0.4 < C < 0.9$ 。例如在本申请的另一种实施例的电池隔膜，其结构类似于图3，其包含：一多孔基材以及位于所述多孔基材一侧上的粘接层，其中所述粘接层包含具有粘接性能的高分子材料，所述高分子材料包括聚偏氟乙烯(PVDF)，所述粘接层具有一涂敷系数C，所述涂敷系数C等于所述粘接层的粘接强度A与单位涂层厚度的透气增加值P的比值，满足关系式 $C = A/P$ ，且所述涂敷系数C的比值范围为 $0.4 < C < 0.9$ ，其中，所述粘接层的粘接强度A的单位为N/m，所述粘接层的单位涂层厚度的透气增加值P的单位为s/100cc/ μm 。

- [0038] 上述的聚偏氟乙烯(PVDF)的共聚高分子，PVDF单体的摩尔比例要高于50%。对于上述PVDF的共聚高分子，其原材料结晶度位于10%–50%的区间。对于水性PVDF涂覆隔膜，其PVDF涂层中的PVDF的晶区中的 α 相的占比为大于30%且小于70%。对于油性PVDF涂覆隔膜，其PVDF涂层中的PVDF的晶区中的 α 相占比小于20%。如此对于摩尔比例的设计，原材料结晶度区间的设计以及晶区中的 α 相占比的设计，都会对于涂敷系数C的比值有实际影响，藉以使涂敷系数C的比值范围为限制在 $0.4 < C < 0.9$ 之间。
- [0039] 请参阅图1，在本实施例中，所述耐热层13包括陶瓷材料、耐热高分子材料或是陶瓷与耐热高分子材料的混合，其中所述陶瓷材料选自金属氢氧化物、金属氧化物、含有金属的盐类中的至少一方，陶瓷材料包含但不限于氧化铝、勃姆石、氢氧化镁、钛酸钡、硫酸钡等无机材料的颗粒。而所述耐热高分子材料包含但不限于间位芳纶、对位芳纶、聚酰亚胺(包括均苯型聚酰亚胺、可溶型聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺)、聚醚砜、聚醚醚酮、聚对本二甲酸乙二醇酯等高分子材料，该高分子材料的玻璃化转变温度在200℃以上且热分解温度在400℃以上，其中耐热高分子材料可以是颗粒状的、也可以是纤维状、还可以是网状的、还可以是交联型的高分子微球颗粒。
- [0040] 在本实施例中，所述耐热层13只有一层位于所述多孔基材11的单侧面上。然不在此限，请参阅图2，所述耐热层13也可以位于所述多孔基材11的双侧面上，其中所述耐热层13包含芳纶(aramid)高分子及无机填料，所述粘接层12包含具有粘接性能的高分子材料121所形成的聚偏氟乙烯(PVDF)微粒及/或丙烯酸(acrylic)微粒。在一些实施例中，请参阅图3，所述粘接层12除了包含具有粘接性能的高分子材料121外，同时还包含陶瓷材料的颗粒122，因此所述粘接层12是由高分子材料121的微粒与陶瓷材料的颗粒122所共同集合形成的粒子集合层。在另一些实施例中，请参阅图4，可在图3所述多孔基材11一侧的粘接层12上再持续披覆高分子材料121，以使高分子材料121能覆盖陶瓷材料的颗粒122上，藉此提高粘接性，并让整个粘接层12的厚度增加。
- [0041] 在一些实施例中，本申请一种实施例的一种锂电池，其特征在于，包括：一正极、一负极和一如上所述的电池隔膜1，所述电池隔膜1位于所述正极和所述

负极之间，通过锂离子的嵌入与脱出来获得电动势。其中正极包含正极活性物质、导电剂、粘合剂、集流体等物质。导电剂可列举出乙炔黑、科琴黑、石墨粉末的材料。负极包含可以接收锂离子的材料，如碳材料、硅、铝等与锂的合金的材料。电解液为将锂盐溶解在非水溶剂中而得到的溶液，其中的锂盐可以是 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiTFSI 、 LiFSI 等材料。作为非水溶剂，例如可举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、氟代碳酸亚乙酯、二氟代碳酸亚乙酯等环状碳酸酯；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯及其氟取代物等链状碳酸酯； γ -丁内酯、 γ -戊内酯等环状酯等，它们可以单独使用，也可以混合使用。作为外部封装材料，可举出金属壳、铝层压膜制包装等。电池的形状有方型、圆筒型、纽扣型等，本发明的电池隔膜1适于任一形状。从离子透过性的观点考虑，本申请的电池隔膜1的透气值优选在 $300\text{s}/100\text{ml}$ 以内，电池隔膜1的厚度优选在 $30\mu\text{m}$ 以内，电池隔膜1的电阻优选为 $0.5\text{--}10\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，电池隔膜1的穿刺强度优选为 $10\text{--}1200\text{gf}$ ，优选为 $200\text{--}800\text{gf}$ 的范围。

[0042] 而制造非水系二次电池用隔膜的方法只要是可以制造在多孔基材的一面或两面上具有以前述量含有微粒的集合体、填料、耐热聚合物涂层的非水系二次电池用隔膜的方法，其涂布工序包含水性涂覆和油性涂覆工序，其中对于水性涂覆工序包含：(1)使用润湿剂、分散剂、增稠剂、填料、具有粘接性能的高分子材料、粘合剂等按照一定的顺序加入后混合搅拌，得到均匀的浆料。(2)使用线棒涂覆、辊涂等方法将该浆料涂覆在隔膜上。(3)进入烘箱，烘干后得到水性浆料涂覆层。而对于油性涂覆工序包含：(1)将高分子材料、耐热高分子材料溶于适当的溶剂中，得到均一的溶液，或者将该溶液与陶瓷颗粒、耐热高分子颗粒、耐热高分子纤维等混合，得到均匀的分散液。(2)将该溶液或者分散液涂覆在基膜上，使用非溶剂诱导相分离的等方法中的一种方法造孔，或者直接进入烘箱，通过蒸汽诱导相分离的方法造孔。(3)水洗，洗掉溶剂。(4)进入烘箱，烘干。

[0043] 在一些实施例中，将包含具有粘接性能的高分子微粒和包含有机化合物和无机化合物中至少一方的填料分别以固体状态在溶剂中分散、悬浮或乳化，由此制造水系分散物。可以是乳液，也可以是悬浮液。而在涂覆隔膜的制备过程中，

需要将水性浆料中的水挥发掉，得到干燥的涂层。对于油性涂覆方案而言，由于需要用水洗掉溶剂，隔膜也需要烘干去除水分。

[0044] 本申请的目的及解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。

[0045] 本申请提供一种电池隔膜制备加工方法2，请同时参阅图1及图5，其包括：步骤S1：提供一多孔基材；步骤S2：涂敷一耐热层于所述多孔基材一侧上，以及步骤S3：涂敷一粘接层于所述耐热层上，其中所述粘接层包含由具有粘接性能的高分子材料所集合形成的集合层，且所述粘接层具有一涂敷系数C，所述涂敷系数C等于所述粘接层的粘接强度A与单位涂层厚度的透气增加值P的比值，满足关系式 $C=A/P$ ，且所述涂敷系数C的比值范围为 $0.3<C<1$ ，其中，所述粘接层的粘接强度A的单位为N/m，所述粘接层的单位涂层厚度的透气增加值P的单位为s/100cc/ μm 。可以理解的是，此种电池隔膜制备加工方法2所得到的电池隔膜结构包含多孔基材、形成于多孔基材上的耐热层以及形成于耐热层上的粘接层。然不限于此，当客户不需要耐热层时，也可省略步骤S2，而直接进行步骤S3，此时所得到的电池隔膜结构包含多孔基材以及形成于多孔基材上的粘接层。

[0046] 在发明有设计一些参数进行实验，且将实验过程及结果摘录如下。

[0047] 测定方法1：隔膜厚度的测试方法

[0048] 对于均匀涂覆的测试：测厚设备为Mahr Millimar的厚度测试仪，厚度仪测试头直径为12mm，测量载荷0.75N，截取100mm*100mm的样品，试样外观应平整、均匀，无废料、针孔、翘曲、油污、划伤等缺陷。测厚前检查仪器示数是否归零，各组试验前后均应确认为零，测厚时应轻轻放下测头，避免试样变形，确定100mm×100mm的中心。

[0049] 测定方法2：透气度的测试方法

[0050] 测试设备为王研式透气仪，固定电池隔膜，对隔膜一侧施加0.05Mpa气压，由于隔膜上存在微孔，该气压会逐渐降低，当100mL的空气完全通过隔膜时，该气压等于大气压力。记录100ml空气在0.05MPa压力下通过隔膜的时间，单位为s/100cc。压降时间越短，表明隔膜透气性能越好，反之越差。

[0051] 测定方法3：极片粘接力的测试方法

- [0052] 将隔膜与极片叠加在一起，在压力为3.5吨，温度为90℃的条件下热压60s时间，将隔膜和极片热压在一起。将隔膜裁切成25mm*200mm的样条，然后在万能拉力机上做粘接力测试，从而得到隔膜与极片的粘接力。
- [0053] 测试方法4：容量保持率的测试方法
- [0054] 电池参照常规的3Ah软包电池，正极极片为NCM523电极，负极极片为石墨负极。25℃循环性能测试：以1C电流进行充放电循环测试(500圈)。容量保持率为第500圈的放电容量与第一圈的放电容量的比值。
- [0055] 本申请案中隔膜中的粘接层的粘接机理：聚偏氟乙烯(PVDF)类和亚克力类的高分子颗粒在热压的条件下，产生粘接力，与极片粘接在一起。该粘接层可以提升电芯的以下性能：(1)使得电芯变硬，容易入壳。(2)延长电芯的循环寿命。(3)PVDF具有良好的吸液保液能力。
- [0056] 测试方法5:结晶度测试方法：
- [0057] 使用Thermo Fisher公司的红外光谱仪测试PVDF/PVDF-HFP的红外光谱。750–775cm⁻¹的峰积分得到A1，以及825–852cm⁻¹的峰进行积分得到A2。F(α)等于1.26A1/(1.26A1+A2)。
- [0058] 测试方法6：晶相中α相的测试方法：
- [0059] 使用TA差示扫描量热仪DSC-Q2000测试PVDF/PVDF-HFP的结晶度。先从室温升温到300℃，消除热历史，升温速率为5℃/min。所有样品的结晶度百分比(Xc)可根据以下公式计算：
$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100\%$$
- [0060] ΔH_f为结晶部分的熔化热，ΔH_f⁰100%结晶的熔化热，PVDF的ΔH_f⁰为104.7J·g⁻¹。
- [0061] 实施例1：
- [0062] (1)浆料的配置：按照PVDF-HFP(VDF与HFP的共聚比例为95:5，来自阿科玛公司的Kynar powerflex LBG PWD)与粘合剂(四川眉山茵地乐公司，LA133)的固体干重为9:1的比例，将PVDF粉末以及粘合剂加入到一定量的水中，配置成10%固含的浆料。

- [0063] (2)涂覆步骤：使用辊涂工艺，将上述配置的PVDF浆料涂覆在隔膜(上海恩捷公司生产的厚度为9 μ m的隔膜)上，控制涂层的厚度为2微米，得到PVDF涂覆膜。通过测试发现，PVDF-HFP的结晶度为45%，PVDF-HFP中晶相中 α 相的比例占55%，该隔膜与正极片的粘接强度在6.1N/m左右，单位涂层厚度的透气增加值在10.2s/100ml左右，C值为0.6。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为85%。通过测试发现，该隔膜与正极片的粘接强度在8.2N/m左右，单位涂层厚度的透气增加值在11.9s/100ml左右，C值为0.69。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为88%。
- [0064] 实施例2：
- [0065] (1)浆料的配置：将PVDF-HFP(VDF与HFP的共聚比例为95:5，来自阿科玛公司的Kynar powerflex LBG PWD)，将其充分地溶解在DMAc溶剂中，形成浓度为8%的溶液。
- [0066] (2)涂覆步骤：使用辊涂工艺，将上述配置的PVDF-HFP溶液涂覆在隔膜(上海恩捷公司生产的厚度为9 μ m的隔膜)上，通过非溶剂诱导相分离的方法造孔，得到油性PVDF-HFP涂覆隔膜，控制涂层的厚度为2微米，得到PVDF-HFP涂覆膜。通过测试发现，PVDF-HFP的结晶度为25%，其中结晶相中 α 相的比例占8%，该隔膜与正极片的粘接强度在20.5N/m左右，单位涂层厚度的透气增加值在25.8s/100ml左右，C值为0.79。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为90%。
- [0067] 实施例3：
- [0068] 将PVDF换成PMMA(来自日本瑞翁公司)，其余与实施例1相同。通过测试发现，该隔膜与正极片的粘接强度在12.1N/m左右，单位涂层厚度的透气增加值在12.5s/100ml左右，C值为0.97。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为93%。
- [0069] 实施例4：
- [0070] (1)混合浆料的配置：按照氧化铝：PVDF-HFP：粘合剂=100:40:10的干重比例，配置成固含为20%的浆料。

- [0071] (2)使用辊涂工艺,将上述配置的氧化铝与PVDF-HFP混合浆料涂覆在隔膜(上海恩捷公司生产的厚度为 $9\mu\text{m}$ 的隔膜)上,控制涂层的厚度为2微米,得到陶瓷与PVDF-HFP混合涂覆膜。
- [0072] 通过测试发现,PVDF-HFP的结晶度为45%,而晶相中 α 相的比例占55%,该隔膜与正极片的粘接强度在 7.2N/m 左右,单位涂层厚度的透气增加值在 $12.3\text{s}/100\text{ml}$ 左右,C值为0.59。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为85%。
- [0073] 实施例5:
- [0074] (1)浆料的配置:按照氧化铝(山东国瓷生产,SAO-035EQ)与粘合剂(日本瑞翁BM-900B)的比例为100:5的比例,配置成固体含量为30%左右的陶瓷浆料。
- [0075] (2)使用辊涂工艺,将上述配置的氧化铝浆料涂覆在隔膜(上海恩捷公司生产的厚度为 $9\mu\text{m}$ 的隔膜)上,控制涂层的厚度为1微米,得到陶瓷涂覆膜。
- [0076] (3)按照PVDF-HFP与粘合剂的固体干重为9:1的比例,将PVDF-HFP粉末(单体为VDF与HFP,其中VDF与HFP的共聚比例为95:5)以及粘合剂(四川眉山茵地乐公司,LA133)加入到一定量的水中,配置成10%固含的浆料。
- [0077] (4)涂覆步骤:使用辊涂工艺,将上述配置的PVDF-HFP浆料涂覆在步骤(2)得到的陶瓷涂覆膜上,控制涂层的厚度为1微米,得到PVDF-HFP涂覆膜。通过测试发现,PVDF-HFP的结晶度为45%,而晶相中 α 相的比例占55%,该隔膜与正极片的粘接强度在 6.4N/m 左右,单位涂层厚度的透气增加值在 $11.4\text{s}/100\text{ml}$ 左右,C值为0.56。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为83%。
- [0078] 实施例6:
- [0079] 除了将氧化铝换成氢氧化镁以外,其余与实施例5相同。通过测试发现,PVDF-HFP的结晶度为45%,而晶相中 α 相的比例占55%,该隔膜与正极片的粘接强度在 6.5N/m 左右,单位涂层厚度的透气增加值在 $11.8\text{s}/100\text{ml}$ 左右,C值为0.55。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为82%。
- [0080] 实施例7:
- [0081] 除了将氧化铝换成钛酸钡以外,其余与实施例6相同。通过测试发现,PVDF-HFP的结晶度为45%,而晶相中 α 相的比例占55%,该隔膜与正极片的粘接强度

在6.3N/m左右，单位涂层厚度的透气增加值在11.5s/100ml左右，C值为0.55。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为82%。

[0082] 实施例8：

[0083] (1)浆料的配置：将芳纶溶解与DMAc溶剂，配置成具有一定固含的芳纶溶液。将硫酸钡分散于DMAc,配置成具有一定固含的分散液。按照芳纶(日本帝人公司，间位1313芳纶)：硫酸钡=4：6的固体含量的比例，配置成总固体含量为20%的芳纶、硫酸钡混合分散液。

[0084] (2)使用辊涂工艺，将上述配置的混合浆料涂覆在隔膜(上海恩捷公司生产的厚度为9 μ m的隔膜)上，通过凝固浴的方法造孔，并且控制涂层的厚度为1微米，得到芳纶与硫酸钡的混合多孔涂覆膜。

[0085] (3)按照PVDF-HFP与粘合剂的固体干重为9:1的比例，将PVDF-HFP粉末(单体为VDF与HFP,其中VDF与HFP的共聚比例为95:5)以及粘合剂(四川眉山茵地乐公司，LA133)加入到一定量的水中，配置成10%固含的浆料。

[0086] (4)涂覆步骤：使用辊涂工艺，将上述配置的PVDF-HFP浆料涂覆在步骤二得到的陶瓷涂覆膜上，控制涂层的厚度为1微米，得到PVDF-HFP涂覆膜。通过测试发现，PVDF-HFP的结晶度为25%，而晶相中 α 相的比例占8%，该隔膜与正极片的粘接强度在6.5N/m左右，单位涂层厚度的透气增加值在11.2s/100ml左右，C值为0.58。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为84%。

[0087] 对比例1：

[0088] 除了将PVDF换成聚苯乙烯微粒(实验室自制，D50粒径在0.8 μ m左右)以外，其余与实施例1相同。通过测试发现，该隔膜与正极片的粘接强度在2.1N/m左右，单位涂层厚度的透气增加值在10.3s/100ml左右，C值为0.2。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为60%。

[0089] 对比例2：

[0090] 除了将PVDF换成具有高的HFP含量的共聚PVDF-HFP(来自浙江中化蓝天，VDF占比为45%)以外，其余与实施例1相同。通过测试发现，PVDF-HFP的结晶度为33%，而晶相中 α 相的比例占25%，该隔膜与正极片的粘接强度在

2.8N/m左右,单位涂层厚度的透气增加值在11.2s/100ml左右,C值为0.25。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为65%。

[0091] 对比例3:

[0092] 除了将对比例2中的PVDF-HFP换成均聚PVDF(来自浙江中化蓝天,VDF占比100%)以外,其余与实施例2相同。通过测试发现,均聚PVDF的结晶度为65%,而晶相中 α 相比占76%,该隔膜与正极片的粘接强度在2.5N/m左右,单位涂层厚度的透气增加值在10.2s/100ml左右,C值为0.245。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为63%。

[0093] 对比例4:

[0094] 除了将PVDF换成聚苯乙烯微粒(实验室自制,D50粒径在0.8 μ m左右)以外,其余与实施例6相同。通过测试发现,该隔膜与正极片的粘接强度在1.2N/m左右,单位涂层厚度的透气增加值在10.4s/100ml左右,C值为0.12。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为51%。

[0095] 对比例5:

[0096] 除了将PVDF换成聚苯乙烯微粒(实验室自制,D50粒径在0.8 μ m左右)以外,其余与实施例9相同。通过测试发现,该隔膜与正极片的粘接强度在1.5N/m左右,单位涂层厚度的透气增加值在11.5s/100ml左右,C值为0.13。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为52%。

[0097] 对比例6:

[0098] 隔膜为实施例1中的基膜(上海恩捷公司生产的厚度为9 μ m的隔膜)。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为45%。

[0099] 对比例7:

[0100] 隔膜为实施例6中的步骤(1)和步骤(2)相同,而不包含步骤(3)和步骤(4)。使用该隔膜的所制备的电池在500圈时的容量保持率为46%。

[0101] 表一: 实施例与对比例中隔膜的结构以及物性

实施例	结构	粘 接 层 厚度 (μm)	耐热层 材料	粘 接 层 材料	PVDF 中 VDF 的 比例	PVDF 晶 相中 α 相 的比例	粘接强度 (N/m)	涂层单位厚 度透气增加 值($\text{cs}/100\text{ml}$)	涂敷系数 C	IC 下容量保 持率 (500 圈)
实施例 1	多孔基材+ 粘接层	2	/	PVDF- HFP	95%	55%	8.2	11.9	0.69	88%
实施例 2	多孔基材+ 粘接层	2	/	PVDF- HFP 油 性	95%	8%	20.5	25.8	0.79	90%
实施例 3	多孔基材+ 粘接层	2	/	PMMA			12.1	12.5	0.97	93%
实施例 4	多孔基材+ 粘接层	2	/	PVDF- HFP+氧 化铝	95%	55%	7.2	12.3	0.59	85%
实施例 5	多孔基材+ 耐热层+粘 接层	1	氧化铝	PVDF- HFP	95%		6.4	11.4	0.56	83%
实施例 6	多孔基材+ 耐热层+粘 接层	1	氢氧化 镁	PVDF- HFP	95%		6.5	11.8	0.55	82%
实施例 7	多孔基材+ 耐热层+粘 接层	1	钛酸钡	PVDF- HFP	95%		6.3	11.5	0.55	82%
实施例 8	多孔基材+ 耐热层+粘 接层	1	芳纶+ 硫酸钡	PVDF- HFP	95%		6.5	11.2	0.58	84%
对比例 1	多孔基材+ 粘接层	2	/	PS			2.1	10.3	0.20	60%
对比例 2	多孔基材+ 粘接层	2	/	PVDF- HFP	45%	25%	2.8	11.2	0.25	65%

对比例 3	多孔基材+ 粘接层	2	/	PVDF	100%	76%	2.5	10.2	0.245	63%
对比例 4	多孔基材+ 耐热层+粘 接层	1	氧化铝	PS	/	/	1.2	10.4	0.12	51%
对比例 5	多孔基材+ 耐热层+粘 接层	1	芳纶+ 硫酸钡	PS	/	/	1.5	11.5	0.13	52%
对比例 6	多孔基材	/	/	/	/	/	0	/	/	45%
对比例 7	多孔基材+ 耐热层	/	氧化铝	/	/	/	0	/	/	46%

[0102] 将上述实验结果整理如表一所示，从实施例与对比例的比较可以发现，使用PVDF、PMMA等材料涂覆在隔膜表面可以保证隔膜的较为优秀的粘接强度，从而提升锂电池的循环寿命(容量保持率)，对于油性涂层而言，比如实施例3，隔膜的粘接性能更为优异。本案使用涂敷系数C值来表示粘接性能与透气增加值的比值，并将其限定在一定的范围，从而来充分保证隔膜的粘接性能以及透气性

能。而当隔膜不具有粘接层的时候，在500圈的充放电循环后，容量保持率小于80%，容量保持率较小，循环寿命较短。而在涂敷系数C值在0.3至1之间的范围内的時候，容量保持率均大于80%，具有较长的循环寿命。

- [0103] 综上所述，为了改善现今电池隔膜的粘接性能以及透气性能，因此本发明提出一种通过在隔膜涂层中引入高分子颗粒，以提升隔膜与极片之间的粘接性能。此外，在隔膜涂层中引入芳纶等耐热高分子材料，以提升隔膜的破膜温度。再者，还在隔膜涂层中引入陶瓷，藉此提升隔膜的耐热收缩性能。透过上述改良手段，不但能有效解决现今陶瓷涂层由于粘接强度不足所容易产生之剥离于隔膜的问题，还能保证隔膜的透气性能。此外，本申请通过设计涂敷系数C值来表示出涂层的粘接性能与透气性能，并将其限定在一定较佳的范围内，就可以非常便利的方式来评估并保证隔膜的粘接性能以及透气性能是否达到要求。
- [0104] “在一些实施例中”及“在各种实施例中”等用语被重复地使用。所述用语通常不是指相同的实施例；但它也可以是指相同的实施例。“包含”、“具有”及“包括”等用词是同义词，除非其前后文意显示出其它意思。
- [0105] 以上所述，仅是本申请的实施例，并非对本申请作任何形式上的限制，虽然本申请已以具体的实施例揭露如上，然而并非用以限定本申请，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本申请技术方案范围内，当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例，但凡是未脱离本申请技术方案的内容，依据本申请的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本申请技术方案的范围內。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种电池隔膜，其特征在于，包括：
一多孔基材或一由多孔基材及位于多孔基材上的耐热层所构成的复合材；以及
一粘接层，形成于所述多孔基材上或所述复合材上，其中所述粘接层包含具有粘接性能的高分子材料，且所述粘接层具有一涂敷系数C，所述涂敷系数C等于所述粘接层的粘接强度A与单位涂层厚度的透气增加值P的比值，满足关系式 $C=A/P$ ，且所述涂敷系数C的比值范围为 $0.3<C<1$ ，其中，所述粘接层的粘接强度A的单位为N/m，所述粘接层的单位涂层厚度的透气增加值P的单位为s/100cc/ μm 。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的电池隔膜，其特征在于：所述粘接层包括粘接性高分子材料或者粘接性高分子材料与填料的混合，所述填料包括有机的或者无机的耐高温材料。
- [权利要求 3] 如权利要求2所述的电池隔膜，其特征在于：所述粘接性高分子材料包括聚偏氟乙烯均聚物、聚偏氟乙烯共聚物，甲基丙烯酸甲酯的均聚物、甲基丙烯酸甲酯的共聚物或者它们的混合物。
- [权利要求 4] 如权利要求3所述的电池隔膜，其特征在于：所述聚偏氟乙烯共聚物中偏氟乙烯单体的摩尔比例是高于50%，而其它共聚单体可以是选自六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、三氯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯与乙酸乙烯酯中的一种或者多种。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的电池隔膜，其特征在于：所述粘接层可位于所述多孔基材的单侧面、所述多孔基材的双侧面、所述复合材的单侧面或所述复合材的双侧面上。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的电池隔膜，其特征在于：在所述耐热层包括陶瓷材料、耐热高分子材料或是陶瓷材料与耐热高分子材料的混合。
- [权利要求 7] 一种电池隔膜，其特征在于，包括：
一多孔基材；以及

一粘接层，形成于所述多孔基材一侧上，其中所述粘接层包含具有粘接性能的高分子材料，所述高分子材料包括聚偏氟乙烯(PVDF)，所述粘接层具有一涂敷系数C，所述涂敷系数C等于所述粘接层的粘接强度A与单位涂层厚度的透气增加值P的比值，满足关系式 $C=A/P$ ，且所述涂敷系数C的比值范围为 $0.4<C<0.9$ ，其中，所述粘接层的粘接强度A的单位为N/m，所述粘接层的单位涂层厚度的透气增加值P的单位为s/100cc/ μm 。

- [权利要求 8] 如权利要求7所述的电池隔膜，其特征在于：所述聚偏氟乙烯共聚物的原材料结晶度位于10%–50%之间。
- [权利要求 9] 如权利要求7所述的电池隔膜，其特征在于：所述粘接层系利用水性聚偏氟乙烯涂覆时，所述水性聚偏氟乙烯的晶区中的 α 相的占比为大于30%且小于70%，
- [权利要求 10] 如权利要求7所述的电池隔膜，其特征在于：所述粘接层系利用油性聚偏氟乙烯涂覆时，所述油性聚偏氟乙烯的晶区中的 α 相的占比为小于20%。
- [权利要求 11] 一种锂电池，其特征在于，包括：一正极、一负极和一如权利要求1至10任一权利要求所述的电池隔膜，所述电池隔膜位于所述正极和所述负极之间。