



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112542653 B

(45) 授权公告日 2023.03.14

(21) 申请号 201910837208.1

(22) 申请日 2019.09.05

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112542653 A

(43) 申请公布日 2021.03.23

(73) 专利权人 深圳市拓邦锂电池有限公司  
地址 518000 广东省深圳市宝安区石岩街  
道浪心社区梨园工业区拓邦工业园厂  
房2四层东侧

(72) 发明人 请求不公布姓名

(74) 专利代理机构 深圳市瑞方达知识产权事务  
所(普通合伙) 44314  
专利代理师 王少虹

(51) Int. Cl.  
H01M 50/403 (2021.01)

(56) 对比文件

- CN 109065817 A, 2018.12.21
- CN 109863022 A, 2019.06.07
- CN 109702977 A, 2019.05.03
- CN 101247955 A, 2008.08.20
- CN 107710035 A, 2018.02.16
- CN 107958981 A, 2018.04.24
- JP 2003103626 A, 2003.04.09

审查员 冷丹

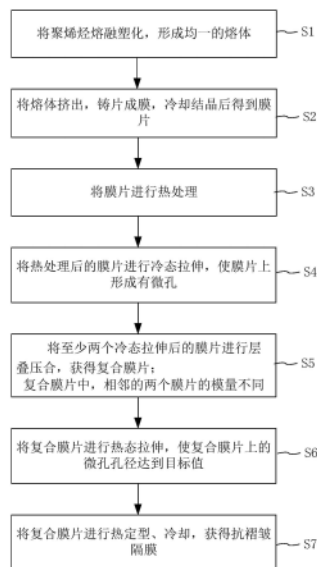
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

锂电池的抗褶皱隔膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂电池的抗褶皱隔膜及其制备方法,制备方法包括:S1、将聚烯烃熔融塑化,形成均一的熔体;S2、将熔体挤出,铸片成膜,冷却结晶后得到膜片;S3、将膜片进行热处理;S4、将膜片进行冷态拉伸,使膜片上形成有微孔;S5、将至少两个冷态拉伸后的膜片进行层叠压合,获得复合膜片;复合膜片中,相邻的两个膜片的模量不同;S6、将复合膜片进行热态拉伸,使复合膜片上的微孔孔径达到目标值;S7、将复合膜片进行热定型、冷却,获得抗褶皱隔膜。本发明的抗褶皱隔膜为以模量不同的膜片叠合形成的复合膜片,相邻膜片的模量不同能够很好解决隔膜在锂电池中遇电解液褶皱的问题,避免引起或减少其他副作用问题;制备简单,投入小,生产效率高。



1. 一种锂电池的抗褶皱隔膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将聚烯烃熔融塑化,形成均一的熔体;

S2、将所述熔体挤出,铸片成膜,冷却结晶后得到膜片;

S3、将所述膜片进行热处理;

S4、将热处理后的膜片进行冷态拉伸,使所述膜片上形成有微孔;

S5、将至少两个冷态拉伸后的膜片进行层叠压合,获得复合膜片;

所述复合膜片中,相邻的两个膜片的模量不同;其中,为获得具有不同模量的膜片,通过选择不同的聚丙烯、不同的热处理和不同的冷拉处理中的至少一种实现;

S6、将所述复合膜片进行热态拉伸,使所述复合膜片上的微孔孔径达到目标值;

S7、将所述复合膜片进行热定型、冷却,获得抗褶皱隔膜,其中,褶皱是隔膜在锂电池中遇到电解液而形成的。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S1中,所述聚烯烃采用聚丙烯和聚乙烯中至少一种。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述聚烯烃采用熔融指数为0.8g-5.0g/10min、等规度为92%-99%、数均分子量为200000-600000的聚丙烯和/或聚乙烯。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所得膜片的厚度为9 $\mu$ m-40 $\mu$ m。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S3中,所述热处理采用130 $^{\circ}$ C-150 $^{\circ}$ C、8h-24h的退火处理;

步骤S4中,冷态拉伸的温度为30 $^{\circ}$ C-110 $^{\circ}$ C,拉伸速度为1m/min-8m/min,拉伸倍率为1.03倍-1.5倍。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S5中,相邻的两个膜片的模量相差1.5-10倍。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S6中,热态拉伸的温度为135 $^{\circ}$ C-160 $^{\circ}$ C,拉伸速度为2m/min-5m/min,拉伸倍率为2.0倍-6.0倍;所述微孔孔径的目标值为10nm-60nm。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤S7中,所述热定型的温度为150 $^{\circ}$ C-160 $^{\circ}$ C,时间为1min-5min。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤S5中,所述复合膜片中,相邻的两个膜片的孔隙率和/或孔径不同。

10. 一种锂电池的抗褶皱隔膜,其特征在于,采用权利要求1-9任一项所述的制备方法制得。

## 锂电池的抗褶皱隔膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,尤其涉及一种锂电池的抗褶皱隔膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 由于锂电池隔膜制备过程中,会经过纵向(MD)或者横向(TD)方向的拉伸,尤其是干法隔膜,拉伸后的隔膜会形成晶区和纤维状非晶区。隔膜在锂电池内部如果受到MD或者TD方向的应力,并且当隔膜遇到锂电池电解液后,隔膜MD或者TD方向的应力会释放,纤维状非晶区延应力方向伸长,进而导致在锂电池内部褶皱。这种褶皱现象视隔膜受到应力大小、隔膜自身弹性模量大小、锂电池内部压力等多种因素的影响,表现出不同的严重程度。

[0003] 目前公开的有三类途径可以改善隔膜褶皱问题。一是改变锂电池电解液的特性,使隔膜在电解液中的应力释放效应减弱,但是电解液的调整对锂电池各项性能影响较大,比较困难而且复杂。二是让隔膜提前应力释放,再制备成锂电池,例如CN108767171A,然而由于要使用溶剂,然后烘干定型,成本较高,生产效率低,而且污染环境。三是改变隔膜的晶区与非晶区结构,提升隔膜的抗褶皱能力,例如CN 109702977A,能够较好解决隔膜褶皱问题,但是可能存在引入其他副作用问题,例如导致锂电池自放电过大,或者高模量隔膜可能引起锂电池卷芯在循环使用过程中更容易“S”型变形等。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题在于,提供一种具有抗褶皱功能的锂电池的抗褶皱隔膜的制备方法及制得的抗褶皱隔膜。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:提供一种锂电池的抗褶皱隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0006] S1、将聚烯烃熔融塑化,形成均一的熔体;

[0007] S2、将所述熔体挤出,铸片成膜,冷却结晶后得到膜片;

[0008] S3、将所述膜片进行热处理;

[0009] S4、将热处理后的膜片进行冷态拉伸,使所述膜片上形成有微孔;

[0010] S5、将至少两个冷态拉伸后的膜片进行层叠压合,获得复合膜片;

[0011] 所述复合膜片中,相邻的两个膜片的模量不同;

[0012] S6、将所述复合膜片进行热态拉伸,使所述复合膜片上的微孔孔径达到目标值;

[0013] S7、将所述复合膜片进行热定型、冷却,获得抗褶皱隔膜。

[0014] 优选地,步骤S1中,所述聚烯烃采用聚丙烯和聚乙烯中至少一种。

[0015] 优选地,所述聚烯烃采用熔融指数为0.8g-5.0g/10min、等规度为92%-99%、数均分子量为200000-600000的聚丙烯和/或聚乙烯。

[0016] 优选地,步骤S2中,所得膜片的厚度为9 $\mu$ m-40 $\mu$ m。

[0017] 优选地,步骤S3中,所述热处理采用130 $^{\circ}$ C-150 $^{\circ}$ C、8h-24h的退火处理。

[0018] 优选地,步骤S4中,冷态拉伸的温度为30 $^{\circ}$ C-110 $^{\circ}$ C,拉伸速度为1m/min-8m/min,拉

伸倍率为1.03倍-1.5倍。

[0019] 优选地,步骤S5中,相邻的两个膜片的模量相差1.5-10倍。

[0020] 优选地,步骤S6中,热态拉伸的温度为135℃-160℃,拉伸速度为2m/min-5m/min,拉伸倍率为2.0倍-6.0倍;所述微孔孔径的目标值为10nm-60nm。

[0021] 优选地,步骤S7中,所述热定型的温度为150℃-160℃,时间为1min-5min。

[0022] 优选地,步骤S5中,所述复合膜片中,相邻的两个膜片的孔隙率和/或孔径不同。

[0023] 本发明还提供一种锂电池的抗褶皱隔膜,采用以上任一项所述的制备方法制得。

[0024] 本发明还提供另一种锂电池的抗褶皱隔膜,包括至少两层相叠合的膜片;相邻两个所述膜片的模量不同。

[0025] 本发明的锂电池的抗褶皱隔膜,以模量不同的膜片叠合形成的复合膜片,相邻膜片的模量不同能够很好解决隔膜在锂电池中遇电解液褶皱的问题,避免引起或大大减少其他副作用问题;制备方法简单,投入小,生产效率高。

## 附图说明

[0026] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明,附图中:

[0027] 图1是本发明一实施例的锂电池的抗褶皱隔膜的制备方法流程图;

[0028] 图2是本发明中膜片拉伸后的SEM图;

[0029] 图3是本发明一实施例的抗褶皱隔膜的剖面结构示意图。

## 具体实施方式

[0030] 为了对本发明的技术特征、目的和效果有更加清楚的理解,现对照附图详细说明本发明的具体实施方式。

[0031] 如图1所示,本发明一实施例的锂电池的抗褶皱隔膜的制备方法,可包括以下步骤:

[0032] S1、将聚烯烃熔融塑化,形成均一的熔体。

[0033] 聚烯烃作为原料,可以采用聚丙烯和聚乙烯中至少一种。

[0034] 优选地,聚烯烃采用熔融指数为0.8g-5.0g/10min、等规度为92%-99%、数均分子量为200000-600000的聚丙烯和/或聚乙烯。

[0035] 进一步优选地,可以采用熔融指数为1.2g-3.6g/10min、等规度为95%-99%、数均分子量为300000-480000的聚丙烯颗粒。

[0036] 将聚丙烯颗粒放入挤出机中,熔融塑化形成聚丙烯熔体。挤出机的工作温度为180℃-240℃,优选200℃-230℃。

[0037] S2、将熔体挤出,铸片成膜,冷却结晶后得到膜片。

[0038] 具体地,将熔体从挤出机的模头挤出,经冷却辊铸片成膜片,其厚度可为9μm-40μm,优选10μm-30μm;获得的膜片可收成卷状。其中,模头设定温度为180℃-205℃,优选190℃-200℃;冷却辊设定温度为50℃-100℃,优选80℃-85℃。

[0039] S3、将膜片进行热处理。

[0040] 该步骤中,热处理的目的主要是使膜片的结晶进一步完善,获得晶体规整排列的膜片。

[0041] 作为选择,热处理可以采用130℃-150℃、8h-24h的退火处理,且可以通过烘箱实现。其中,温度优选140℃-145℃,时间优选10h-16h。

[0042] S4、冷拉:将热处理后的膜片进行冷态拉伸,使膜片上形成有微孔,如图2所示。

[0043] 其中,冷态拉伸的温度为30℃-110℃,拉伸速度为1m/min-8m/min,拉伸倍率为1.03倍-1.5倍。进一步地,温度优选为60℃-100℃,拉伸速度优选为3m/min-5m/min,拉伸倍率优选为1.03倍-1.3倍。

[0044] S5、将至少两个冷态拉伸后的膜片进行层叠压合,获得复合膜片。

[0045] 复合膜片中,相邻的两个膜片的模量不同;相邻两个膜片的模量不同能够很好解决隔膜在锂电池中遇电解液褶皱的问题。作为选择,相邻的两个膜片的模量相差1.5-10倍。

[0046] 为获得具有不同模量的膜片,可以通过不同的聚丙烯选择、热处理不同和冷拉处理不同中至少一种实现。

[0047] 进一步地,复合膜片中,相邻两个膜片的孔隙率和/或孔径也不同。通过相邻膜片不同孔隙率的设置,可以减小锂电池的自放电;通过相邻膜片不同孔径的设置,可以避免或减小锂电池卷芯发生S形变形。

[0048] 同理,孔隙率和孔径也可以通过不同的聚丙烯选择、热处理不同和冷拉处理不同中至少一种实现。

[0049] S6、将复合膜片进行热态拉伸,使复合膜片上的微孔孔径达到目标值;

[0050] 热态拉伸即在高温下对复合膜片进一步拉伸,从而使得其上的微孔进一步拉伸,孔径达到目标值。微孔孔径的目标值为10nm-60nm。

[0051] 热态拉伸的温度为135℃-160℃,优选135℃-145℃;拉伸速度为2m/min-5m/min,优选3.5m/min-4m/min;拉伸倍率为2.0倍-6.0倍,优选2.6-5倍。

[0052] S7、将复合膜片进行热定型、冷却,获得抗褶皱隔膜。

[0053] 热定型的温度为150℃-160℃,优选153℃-158℃。热定型的时间为1min-5min,优选2min-3min。

[0054] 如图3所示,通过上述制备方法制得的抗褶皱隔膜,包括至少两层相叠合的膜片10。其中,相邻两个膜片10的模量不同,使得隔膜具有抗褶皱功能。作为选择,相邻的两个膜片10的模量相差1.5-10倍。

[0055] 进一步地,相邻两个膜片10的孔隙率和/或孔径也不同。通过相邻膜片10不同孔隙率的设置,可以减小锂电池的自放电;通过相邻膜片10不同孔径的设置,可以避免或减小锂电池卷芯发生S形变形。

[0056] 对于具有三层或以上膜片10的隔膜,相邻的两个膜片10的模量不同,非相邻(之间间隔至少一膜片10)的两个膜片10之间的模量可以相同,也可以不同。同理,非相邻(之间间隔至少一膜片10)的两个膜片10之间的孔隙率或孔径也可以不同或相同。

[0057] 以下通过具体实施例对本发明作进一步说明。

[0058] 实施例1

[0059] 采用熔融指数为1.5g/10min、等规度为98%、数均分子量为460000的聚丙烯颗粒作为原料。将聚丙烯颗粒通过挤出机塑化形成聚丙烯熔体;其中,挤出机工作温度为220℃。将聚丙烯熔体从模头挤出,经冷却辊铸片成厚度约14.7μm的聚丙烯基膜,收成卷状;其中,模头设定温度为198℃,冷却辊设定温度为80℃。将成卷的聚丙烯基膜放入烘箱内,进行140

℃、16h的退火处理。将退火处理后的冷态拉伸的温度设定在85℃，冷态拉伸速度为4m/min，1.06的倍率进行拉伸；制得冷拉膜片A1。

[0060] 采用熔融指数为1.5g/10min、等规度为98%、数均分子量为460000的聚丙烯颗粒作为原料。将聚丙烯颗粒通过挤出机塑化形成聚丙烯熔体；其中，挤出机工作温度为220℃；将聚丙烯熔体从模头挤出，经冷却辊铸片成厚度约14.7μm的聚丙烯基膜，收成卷状；其中，模头设定温度为198℃，冷却辊设定温度为80℃。将成卷的聚丙烯基膜放入烘箱内，进行140℃、16h的退火处理；将退火处理后的冷态拉伸的温度设定在85℃，冷态拉伸速度为4m/min，1.22的倍率进行拉伸；制得冷拉膜片B1。

[0061] 将膜片A1、膜片B1在隔膜复合机中进行辊热压复合，制得多层的复合膜片。将复合膜片在145℃热态下进行4m/min的速度、2.9倍的倍率进行拉伸；155℃高温定型时间2min；冷却，即制得约25μm厚度的隔膜。

[0062] 实施例2

[0063] 采用熔融指数为1.8g/10min、等规度为98%、数均分子量为470000的聚丙烯颗粒作为原料。将聚丙烯颗粒通过挤出机塑化形成聚丙烯熔体；其中，挤出机工作温度为215℃。将聚丙烯熔体从模头挤出，经冷却辊铸片成厚度约11.9μm的聚丙烯基膜，收成卷状；其中，模头设定温度为196℃，冷却辊设定温度为85℃。将成卷的聚丙烯基膜放入烘箱内，进行140℃、12h的退火处理。将退火处理后的冷态拉伸的温度设定在85℃，冷态拉伸速度为4m/min，1.05的倍率进行拉伸；制得冷拉膜片A2。

[0064] 采用熔融指数为1.8g/10min、等规度为98%、数均分子量为470000的聚丙烯颗粒作为原料。将聚丙烯颗粒通过挤出机塑化形成聚丙烯熔体；其中，挤出机工作温度为215℃。将聚丙烯熔体从模头挤出，经冷却辊铸片成约11.9μm的聚丙烯基膜，收成卷状；其中，模头设定温度为196℃，冷却辊设定温度为85℃；将成卷的聚丙烯基膜放入烘箱内，进行140℃、12h的退火处理。将退火处理后的冷态拉伸的温度设定在85℃，冷态拉伸速度为4m/min，1.20的倍率进行拉伸；制得冷拉膜片B2。

[0065] 将膜片A2、膜片B2在隔膜复合机中进行辊热压复合，制得多层的复合膜片。将复合膜片在145℃热态下进行4m/min的速度、3.05倍的倍率进行拉伸；155℃高温定型时间1.5min；冷却，即制得约20μm厚度的隔膜。

[0066] 实施例3

[0067] 采用熔融指数为1.5g/10min、等规度为98%、数均分子量为460000的聚丙烯颗粒作为原料。将聚丙烯颗粒通过挤出机塑化形成聚丙烯熔体；其中，挤出机工作温度为220℃。将聚丙烯熔体从模头挤出，经冷却辊铸片成约11.7μm的聚丙烯基膜，收成卷状；其中，模头设定温度为196℃，冷却辊设定温度为80℃。将成卷的聚丙烯基膜放入烘箱内，进行140℃、16h的退火处理。将退火处理后的冷态拉伸的温度设定在85℃，冷态拉伸速度为4m/min，1.06的倍率进行拉伸；制得冷拉膜片A3。

[0068] 采用熔融指数为1.5g/10min、等规度为98%、数均分子量为460000的聚丙烯颗粒作为原料。将聚丙烯颗粒通过挤出机塑化形成聚丙烯熔体；其中，挤出机工作温度为220℃。将聚丙烯熔体从模头挤出，经冷却辊铸片成厚度约11.7μm的聚丙烯基膜，收成卷状；其中，模头设定温度为196℃，冷却辊设定温度为80℃。将成卷的聚丙烯基膜放入烘箱内，进行140℃、16h的退火处理。将退火处理后的冷态拉伸的温度设定在85℃，冷态拉伸速度为4m/min，

1.23的倍率进行拉伸;制得冷拉膜片B3。

[0069] 采用熔融指数为1.5g/10min、等规度为98%、数均分子量为460000的聚丙烯颗粒作为原料。将聚丙烯颗粒通过挤出机塑化形成聚丙烯熔体;其中,挤出机工作温度为220℃。将聚丙烯熔体从模头挤出,经冷却辊铸片成厚度约11.7μm的聚丙烯基膜,收成卷状;其中,模头设定温度为196℃,冷却辊设定温度为80℃。将成卷的聚丙烯基膜放入烘箱内,进行140℃、16h的退火处理。将退火处理后的冷态拉伸的温度设定在85℃,冷态拉伸速度为4m/min,1.05的倍率进行拉伸;制得冷拉膜片C3;

[0070] 将膜片A3、膜片B3、膜片C3在隔膜复合机中进行辊热压复合,制得多层的复合膜片。将复合膜片在145℃热态下进行4m/min的速度、3.2倍的倍率进行拉伸;155℃高温定型时间2min;冷却,即制得约30μm厚度的隔膜。

[0071] 比较例1

[0072] 采用熔融指数为1.5g/10min、等规度为98%、数均分子量为460000的聚丙烯颗粒作为原料。将聚丙烯颗粒通过挤出机塑化形成聚丙烯熔体;其中,挤出机工作温度为220℃。将聚丙烯熔体从模头挤出,经冷却辊铸片成约18.9μm的聚丙烯基膜,收成卷状;其中,模头设定温度为198℃,冷却辊设定温度为80℃。将成卷的聚丙烯基膜放入烘箱内,进行140℃、12h的退火处理。将退火处理后的冷态拉伸的温度设定在85℃,冷态拉伸速度为4m/min,1.06的倍率进行拉伸;制得冷拉膜片A4;将膜片A4 145℃热态下进行4m/min的速度、3.9倍的倍率进行拉伸;155℃高温定型时间1.5min;冷却,即制得约16μm厚度的隔膜。

[0073] 比较例2

[0074] 采用熔融指数为1.5g/10min、等规度为98%、数均分子量为460000的聚丙烯颗粒作为原料。将聚丙烯颗粒通过挤出机塑化形成聚丙烯熔体;其中,挤出机工作温度为220℃。将聚丙烯熔体从模头挤出,经冷却辊铸片成约14.7μm的聚丙烯基膜,收成卷状;其中,模头设定温度为198℃,冷却辊设定温度为80℃。将成卷的聚丙烯基膜放入烘箱内,进行140℃、16h的退火处理。将退火处理后的冷态拉伸的温度设定在85℃,冷态拉伸速度为4m/min,1.22的倍率进行拉伸;制得冷拉膜片A5。

[0075] 将两个膜片A5在隔膜复合机中进行辊热压复合,制得多层的复合膜片。将复合膜片在145℃热态下进行4m/min的速度、2.6倍的倍率进行拉伸;155℃高温定型时间2min;冷却,即制得约25μm厚度的隔膜S5。

[0076] 将实施例1-3和比较例1-2进行孔隙率、平均孔径测试,并分别制作磷酸铁锂电池进行隔膜抗褶皱效果、锂电池自放电测试情况、锂电池卷芯是否变形等进行综合验证评价,结果如下表1所示。

[0077] 表1

项目	复合层数	复合类型	隔膜厚度/ $\mu\text{m}$	隔膜孔隙率	隔膜平均孔径	隔膜抗褶皱效果	锂电池自放电情况	是否导致卷芯变形
实施例 1	2	不同模量、不同孔隙率膜片复合	25	43	37	抗皱好	自放电小	无变形
实施例 2	2	不同模量、不同孔隙率膜片复合	20	45	38	抗皱好	自放电小	无变形
实施例 3	3	不同模量、不同孔隙率膜片复合	30	45	37	抗皱好	自放电很小	无变形
比较例 4	1	无复合	16	48	41	抗皱好	自放电大	轻微 S 形
比较例 5	2	相同模量和相同孔隙率膜片复合	25	42	36	抗皱差	自放电小	无变形

[0078] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

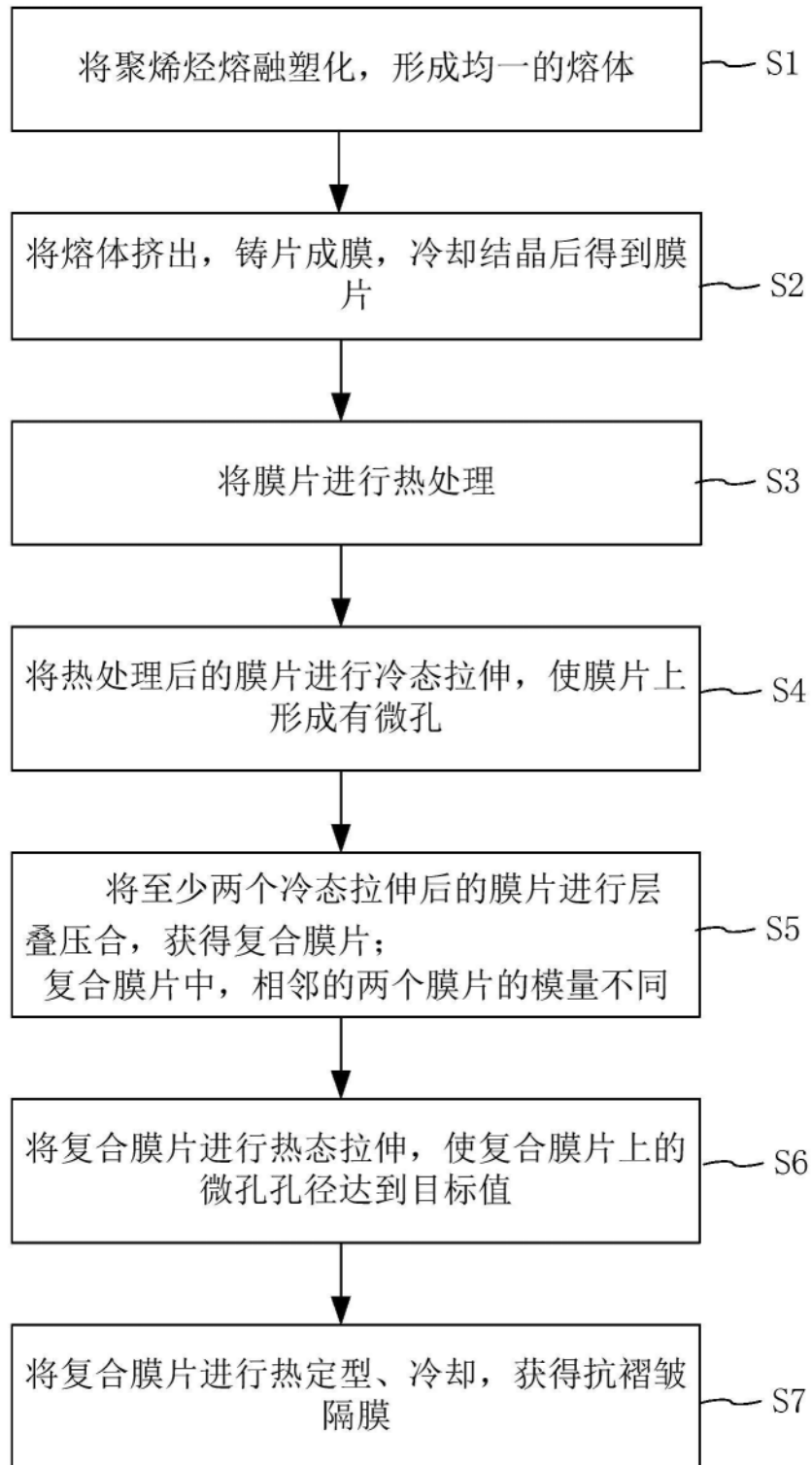


图1

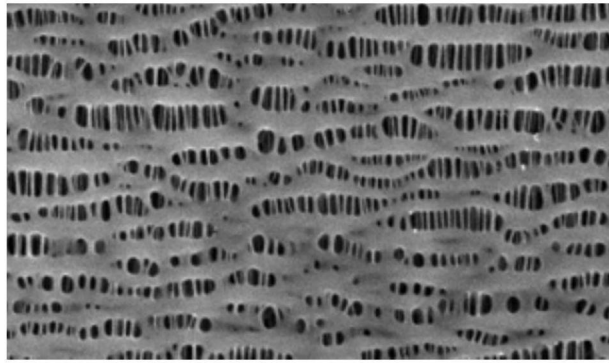


图2

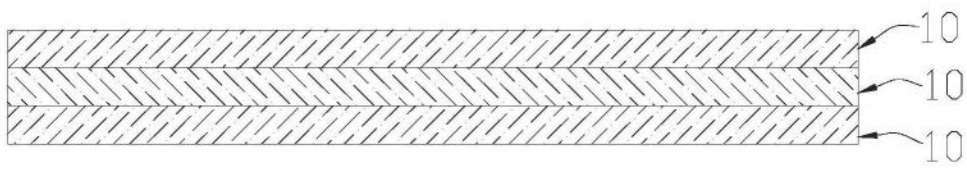


图3