



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104425788 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201310381443.5

CN 101069302 A,2007.11.07,

(22)申请日 2013.08.28

US 2013/0183549 A1,2013.07.18,

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 赵晔

申请公布号 CN 104425788 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(73)专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚
迪路3009号

(72)发明人 陈小芳 苗伟峰

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/058(2010.01)

(56)对比文件

US 4434215 A,1984.02.28,

CN 101733008 A,2010.06.16,

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

一种锂离子电池隔膜及其制备方法和含有
该隔膜的锂离子电池

(57)摘要

本发明提供了一种锂离子电池隔膜,该隔膜包括聚合物基体层、无机涂层、位于聚合物基体层和无机涂层之间的熔合层;所述熔合层由聚合物基体层和无机涂层结合形成;所述聚合物基体层含有聚合物材料、第一聚合物和第一无机材料;所述无机涂层含有第二聚合物和第二无机材料;所述第一聚合物和第二聚合物为侧链含有酸根的聚合物;所述第一无机材料和所述第二无机材料分别与所述第一聚合物和所述第二聚合物发生中和反应。本发明还提供了该隔膜的制备方法及含有该隔膜的锂离子电池。本发明的隔膜可以更薄也可以保证电池的热稳定性,且抗热层不易脱落,更易卷绕、更易制备、更易实际应用。本发明制备的电池高温循环性能好,热稳定性优。

1. 一种锂离子电池隔膜,其特征在于,该隔膜包括聚合物基体层、无机涂层、位于聚合物基体层和无机涂层之间的熔合层;所述熔合层由聚合物基体层和无机涂层结合形成;所述聚合物基体层含有聚合物材料、第一聚合物和第一无机材料;所述无机涂层含有第二聚合物和第二无机材料;所述第一聚合物和第二聚合物为侧链含有酸根的聚合物;所述第一无机材料分别与所述第一聚合物和所述第二聚合物发生中和反应,所述第二无机材料分别与所述第一聚合物和所述第二聚合物发生中和反应。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述隔膜包括聚合物基体层、位于聚合物基体层两侧表面的无机涂层和位于聚合物基体层和无机涂层之间的熔合层。

3. 根据权利要求2所述的隔膜,其特征在于,所述的无机涂层的厚度为 $0.1-1\mu\text{m}$,所述熔合层的厚度为 $0.01-0.1\mu\text{m}$,所述聚合物基体层的厚度为 $10-40$ 微米。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述聚合物基体层的孔隙率为 $40-95\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,以聚合物基体层的总重量为基准,所述第一无机材料的含量为 $1-5\text{wt}\%$,所述第一聚合物的含量为 $2-10\text{wt}\%$,所述聚合物材料的含量为 $85-97\text{wt}\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述第一无机材料的平均粒径 $20\text{nm}-2\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述无机涂层中还含有第三无机材料,所述第三无机材料不与第二聚合物反应。

8. 根据权利要求7所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,以无机涂层的总重量为基准,所述第二聚合物的含量为 $30-50\text{wt}\%$,所述第二无机材料的含量为 $6-15\%$,所述第三无机材料的含量为 $44-55\text{wt}\%$ 。

9. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述第一聚合物和第二聚合物各自独立为乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物、三元乙丙橡胶、磺化三元乙丙橡胶、磺化丁基橡胶、磺化丁苯橡胶、羧酸化聚苯乙烯和磺化聚苯乙烯中的至少一种。

10. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述第一无机材料和第二无机材料独立为钠、钾、锂、钙、镁、铜、锰、锌、铅、钴、铝和铯中至少一种的碱性化合物。

11. 根据权利要求7所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述第三无机材料为氧化铝、氧化钛、氧化钙、氧化锌、氧化铜和氧化锰中的至少一种。

12. 一种锂离子电池隔膜的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

S1、将聚合物材料与第一聚合物、第一无机材料混合熔融,制备聚合物基体层;

S2、将第二聚合物与第二无机材料混合熔融,制备无机涂层;

S3、将无机涂层热压到聚合物基体层上即得锂离子电池隔膜;所述无机涂层层与聚合物基体层的重叠层为熔合层;

其中,所述第一聚合物和第二聚合物为侧链含有酸根的聚合物;所述第一无机材料分别与所述第一聚合物和所述第二聚合物发生中和反应,所述第二无机材料分别与所述第一聚合物和所述第二聚合物发生中和反应。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,所述热压的温度为 $100-200^{\circ}\text{C}$,热压

的时间为0.5-2min。

14. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中混合熔融的物质还包括第三无机材料,所述第三无机材料不与第二聚合物反应。

15. 根据权利要求14所述的制备方法,其特征在于,所述第一聚合物和第二聚合物各自独立为乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物、三元乙丙橡胶、磺化三元乙丙橡胶、磺化丁基橡胶、磺化丁苯橡胶、羧酸化聚苯乙烯和磺化聚苯乙烯中的至少一种;

所述第一无机材料和第二无机材料独立为钠、钾、锂、钙、镁、铜、锰、锌、铅、钴、铝和铯中至少一种的碱性化合物;

所述第三无机材料为氧化铝、氧化钛、氧化钙、氧化锌、氧化铜和氧化锰中的至少一种。

16. 根据权利要求14所述的制备方法,其特征在于,以聚合物基体层的总重量为基准,所述第一无机材料的含量为1-5wt%,所述第一聚合物的含量为2-10wt%,所述聚合物材料的含量为85-97wt%;

以无机涂层的总重量为基准,所述第二聚合物的含量为30-50wt%,所述第二无机材料的含量为6-15%,所述第三无机材料的含量为44-55wt%。

17. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S3包括在聚合物基体的两侧表面上都热压上无机涂层材料。

18. 根据权利要求17所述的制备方法,其特征在于,所述的无机涂层的厚度为0.1-1 μ m,所述熔合层的厚度为0.01-0.1 μ m,所述聚合物基体层的厚度为10-40微米。

19. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,所述聚合物基体层的孔隙率为40-95%。

20. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,所述第一无机材料的平均粒径20nm-2 μ m。

21. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括电池壳体、电极组和电解液,电极组和电解液密封在电池壳体内,电极组包括依次卷绕或叠置的正极片、隔膜和负极片,其中,所述隔膜为权利要求1-11任意一项所述的锂离子电池隔膜。

一种锂离子电池隔膜及其制备方法和含有该隔膜的锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,尤其涉及一种锂离子电池隔膜及其制备方法和含有该隔膜的锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池的隔膜通常是薄的多孔绝缘材料,它具有高的离子透过性和好的机械强度,并对各种化学物质和化学溶剂具有长期稳定性。因此,利用隔膜的不导电性将电池的正负极隔开,防止两电极接触而短路;同时依靠隔膜自身的多微孔结构,让锂离子容易通过,保持正负极间良好的离子导电性。当外部由于发生短路或错误连接使电池内部产生非正常的大电流时,电池内部温度升高至一定程度时,隔膜将发生热熔化而导致微孔结构关闭,从而切断电流,使电池停止工作,确保电池安全。因此,隔膜对于电池的使用寿命有很大影响。尤其是在短时间内得到大能量、大电流密度且电压不中断的高功率电池中,需要通过优化正负极材料的性能来实现电池的性能。因此这种高功率电池的隔膜应尽可能的薄,而锂离子电池在大电流条件下,易导致大量锂枝晶,刺破隔膜,导致电池内部短路引发安全隐患,因此又要求隔膜要有很好的高温稳定性。这样才能获得稳定的、性能优异的高功率电池。

[0003] 目前使用的隔膜主要由多孔有机聚合物膜构成。典型的有机隔膜有聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层复合膜。这些有机聚烯烃类隔膜的缺点是聚合物熔点一般较低,例如聚乙烯(PE)的熔点为130℃,聚丙烯(PP)的熔点为180℃,热稳定性较低,同时在锂电池体系中的化学稳定性较低,在锂电池中,隔膜与锂或嵌锂石墨接触,聚烯烃隔膜会逐渐受到侵蚀。

[0004] 现有改进有在复合隔膜表面涂覆一层陶瓷抗热层,陶瓷抗热层含有陶瓷颗粒和粘结剂,可采用与多孔柔性基体具有良好浸润性的有机溶剂作为溶剂,公开的有N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷中的一种或几种,来提高隔膜材料的结构稳定性、热稳定性和安全性。也有如美国专利US2005084761公开的一种用于电池的隔膜及其制造方法,该制造方法包括,提供具有大量孔洞和在其表面和内部具有涂层的片状柔性基材,其中所述基材的材料选自聚合物和/或天然纤维的织造或非织造不导电纤维,且所述涂层是多孔电绝缘的陶瓷涂层。该涂层是通过施涂悬浮体到所述基材表面和内部并加热该施涂的悬浮体至少一次而施加到所述基材表面和内部的,其中,所述悬浮体固化在基材表面和内部,所述悬浮体具有金属铝、锆、硅、钛和/或钇的至少一种氧化物和溶剂,溶剂可以使用醇或者醇与脂肪烃的混合物,也可以在悬浮体中混合增粘剂来改善无机成分对聚合物纤维基材的附着。为增强涂覆层与基材间的粘接作用及陶瓷颗粒之间的作用力,也有公开一种隔膜包括基底和基底两侧的浆料层,所述浆料层含有陶瓷颗粒、硅烷偶联剂和粘结剂,所用粘结剂选自水性聚氨酯、水性氯醋树脂、水性不饱和聚酯树脂、水性环氧树脂中的一种或多种,所用陶瓷颗粒选自BaTiO₃、Al₂O₃、TiO₂、SiO₂或ZrO₂中的一种或多

种。

[0005] 上述方法制得的涂层对片状柔性基材的附着力较差,陶瓷层与基体仅依靠陶瓷层中的粘结剂粘结,粘结强度较弱,加工该隔膜、绕制电极组及电池的充放电过程中,均较易产生涂层颗粒脱落,从而使按照上述方法生产出的电池隔膜的耐高温性能降低,脱落的陶瓷粒子还会造成隔膜性能不均一,影响电池性能一致性;也会增大电解液中锂离子的迁移阻力,不利于快充快放;还有可能迁移到正负极表面,影响锂离子插入和脱出;甚至造成隔膜针孔,引起电池正负极短路等,严重影响电池性能,影响其实际应用。

发明内容

[0006] 本发明为解决现有的锂离子电池隔膜的抗热层与基体的粘结力差、易脱落的技术问题,提供一种抗热层与基体的粘结力好、不易脱落的锂离子电池隔膜及其制备方法和含有该隔膜的锂离子电池。

[0007] 本发明提供了一种锂离子电池隔膜,该隔膜包括聚合物基体层、无机涂层、位于聚合物基体层和无机涂层之间的熔合层;所述熔合层由聚合物基体层和无机涂层结合形成;所述聚合物基体层含有聚合物材料、第一聚合物和第一无机材料;所述无机涂层含有第二聚合物和第二无机材料;所述第一聚合物和第二聚合物为侧链含有酸根的聚合物;所述第一无机材料和所述第二无机材料分别与所述第一聚合物和所述第二聚合物发生中和反应。

[0008] 本发明的锂离子电池隔膜,在聚合物材料中添加侧链含酸根聚合物和无机材料,利用侧链含酸根聚合物和无机材料的物理交联结构可增强增韧基底;同时,在无机涂层中同样具有侧链含酸根的聚合物与无机材料,该无机涂层与聚合物基体层具有相似的分子结构,热压时可使无机涂层与基底熔融均匀混合形成熔合层,使聚合物基体层与无机涂层形成一体,无机材料不会脱落到电解液体系中,不影响锂离子的快速迁移,也不会造成其粘附在正负极表面,从而不会影响锂离子的插入和脱出,具有较好的耐热稳定性和安全性。

[0009] 本发明还提供了一种锂离子电池隔膜的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0010] S1、将聚合物材料与第一聚合物、第一无机材料混合熔融,制备聚合物基体层;

[0011] S2、将第二聚合物与第二无机材料混合熔融,制备无机涂层;

[0012] S3、将无机涂层热压到聚合物基体层上即得锂离子电池隔膜;所述无机涂层与聚合物基体层的重叠层为熔合层;

[0013] 其中,所述第一聚合物和第二聚合物为侧链含有酸根的聚合物;所述第一无机材料和所述第二无机材料可以分别与所述第一聚合物和所述第二聚合物发生中和反应。

[0014] 该方法通过热压使聚合物基体与无机涂层形成一体,无机材料不易脱落,提高电池的稳定性和安全性。

[0015] 本发明还提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池包括电池壳体、电极组和电解液,电极组和电解液密封在电池壳体内,电极组包括依次卷绕或叠置的正极片、隔膜和负极片,其中,所述隔膜为本发明所述的锂离子电池隔膜。本发明的锂离子电池具有较好的耐热稳定性和安全性。

具体实施方式

[0016] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合

实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0017] 本发明提供了一种锂离子电池隔膜,该隔膜包括聚合物基体层、无机涂层、位于聚合物基体层和无机涂层之间的熔合层;所述熔合层由聚合物基体层和无机涂层结合形成;所述聚合物基体层含有聚合物材料、第一聚合物和第一无机材料;所述无机涂层含有第二聚合物和第二无机材料;所述第一聚合物和第二聚合物为侧链含有酸根的聚合物;所述第一无机材料和所述第二无机材料分别与所述第一聚合物和所述第二聚合物发生中和反应。

[0018] 根据本发明所提供的锂离子电池隔膜,其中,无机涂层、熔合层可以位于聚合物基体层的一侧,也可以是两侧,即可以在聚合物基体的一侧,也可以是在聚合物基体的两侧制备无机涂层和熔合层。为了使隔膜的两侧都具有较好的性能,优选地,所述隔膜包括聚合物基体层、位于聚合物基体层两侧表面的无机涂层和位于聚合物基体层和无机涂层之间的熔合层。

[0019] 本发明中,为了使隔膜能够拥有更好的离子导电性和好的高温稳定性,优选地,所述的无机涂层的厚度为 $0.1-1\mu\text{m}$,所述熔合层的厚度为 $0.01-0.1\mu\text{m}$ 。厚度本发明均指单侧所涉及的厚度,例如无机涂层的厚度为基体一侧无机涂层的厚度,熔合层的厚度为基体一侧熔合层的厚度。

[0020] 由于隔膜必须具有绝缘性能,隔膜自身具有非常高的电阻,降低隔膜的厚度可以降低电阻同时降低重量,所述聚合物基体层的厚度优选低于40微米,更优选为10-40微米。本发明中,隔膜的孔隙率决定隔膜的离子导电性,而聚合物基体的大孔隙率可使得本发明复合隔膜具有较高孔隙率,为了使隔膜具有更好的离子导电性,优选地,聚合物基体的孔隙率应超过50%的孔隙率,优选的所述聚合物基体层的孔隙率为40-95%。同时,较高的孔隙率可使隔膜实现较高的电解质吸收。

[0021] 优选地,以聚合物基体的总重量为基准,所述第一无机材料的含量为1-5wt%,所述第一聚合物的含量为2-10wt%,所述聚合物材料的含量为85-97wt%。该含量范围的第一无机材料和第一聚合物能够很好的发生物理交联,增强增韧聚合物基体层,同时不影响隔膜的其他性能。

[0022] 本发明中,为了能够更好的与第一聚合物发生物理交联,增强增韧聚合物基体层,优选地,所述第一无机材料的粒径 $20\text{nm}-2\mu\text{m}$ 。

[0023] 优选地,所述无机涂层中还含有第三无机材料,所述第三无机材料不与第二聚合物反应。更优选地,以无机涂层的总重量为基准,所述第二侧链含酸根聚合物的含量为30-50wt%,所述第二无机材料的含量为6-15wt%,所述第三无机材料的含量为44-55wt%。使用第二无机材料是为了与第二聚合物发生中和反应,形成物理交联网络;多余的第二无机材料和第三无机材料是为了填充交联网络,起到进一步的增强作用,同时可使制备的隔膜更耐高温。

[0024] 本发明所述的第一聚合物和第二聚合物没有特别的限制,只要其侧链含有酸根即可。如侧链酸根可以为羧酸、磺酸、巯基乙酸和磷酸,主链结构可以为聚丁二烯、聚苯乙烯、聚乙烯、三元乙丙橡胶等聚合物。所述第一聚合物和第二聚合物可以为含有上述侧链酸根和主链的任意组合。本发明中,所述第一聚合物和第二聚合物各自独立为乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙

烯-丙烯酸共聚物、三元乙丙橡胶、磺化三元乙丙橡胶、磺化丁基橡胶、磺化丁苯橡胶、羧酸化聚苯乙烯、羧酸化聚乙烯和磺化聚苯乙烯中的至少一种。

[0025] 本发明所述的第一无机材料和第二无机材料没有特别的限制,只要是能与第一聚合物或第二聚合物发生中和反应即可。本发明中,所述第一无机材料和第二无机材料独立为钠、钾、锂、钙、镁、铜、锰、锌、铅、钴、铝和铯中至少一种的碱性化合物。

[0026] 本发明所述的第三无机材料没有特别的限制,只要是与第二聚合物不发生反应即可。本发明中,所述第三无机材料为氧化铝、氧化钛、氧化钙、氧化锌、氧化铜和氧化锰中的至少一种。

[0027] 所述聚合物基材层可采用本领域技术人员公知的各种可用作电池隔膜的聚合物材料层,例如可以为聚丙烯层、聚对苯二甲酸乙二醇酯层、聚酰亚胺层或聚乙烯层各种隔膜常用材料层。

[0028] 本发明还提供了一种本发明所述的锂离子电池隔膜的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0029] S1、将聚合物材料与第一聚合物、第一无机材料混合熔融,制备聚合物基体层;

[0030] S2、将第二聚合物与第二无机材料混合熔融,制备无机涂层;

[0031] S3、将无机涂层热压到聚合物基体层上即得锂离子电池隔膜;所述无机涂层与聚合物基体层的重叠层为熔合层;

[0032] 其中,所述第一聚合物和第二聚合物为侧链含有酸根的聚合物;所述第一无机材料和所述第二无机材料可以分别与所述第一聚合物和所述第二聚合物发生中和反应。

[0033] 根据本发明所提供的制备方法,为了使聚合物基体层与无机涂层能够很好的粘在一起,优选地,所述热压的温度为100-200℃,热压的时间为0.5-2min。

[0034] 将聚合物材料制备成聚合物基体层的方法没有限制,优选,将聚合物材料与第一聚合物、第一无机材料混合熔融后,通过纺丝法制备含聚合物基体层。

[0035] 优选地,所述步骤S2中混合熔融的物质还包括第三无机材料,所述第三无机材料不与第二聚合物反应。

[0036] 进一步优选,所述第一聚合物和第二聚合物各自独立为乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物、三元乙丙橡胶、磺化三元乙丙橡胶、磺化丁基橡胶、磺化丁苯橡胶、羧酸化聚苯乙烯和磺化聚苯乙烯中的至少一种;所述第一无机材料和第二无机材料独立为钠、钾、锂、钙、镁、铜、锰、锌、铅、钴、铝和铯中至少一种的碱性化合物。所述第三无机材料为氧化铝、氧化钛、氧化钙、氧化锌、氧化铜和氧化锰中的至少一种。

[0037] 进一步优选地,以聚合物基体层的总重量为基准,所述第一无机材料的含量为1-5wt%,所述第一聚合物的含量为2-10wt%,所述聚合物材料的含量为85-97wt%;以无机涂层的总重量为基准,所述第二聚合物的含量为30-50wt%,所述第二无机材料的含量为6-15%,所述第三无机材料的含量为44-55wt%。

[0038] 优选地,所述步骤S3包括在聚合物基体的两侧表面上都热压上无机涂层材料。

[0039] 优选地,所述的无机涂层的厚度为0.1-1 μ m,所述熔合层的厚度为0.01-0.1 μ m,所述聚合物基体层的厚度为10-40微米。

[0040] 优选地,所述聚合物基体层的孔隙率为40-95%。

[0041] 优选地,所述第一无机材料的平均粒径20nm-2 μ m。

[0042] 本发明还提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池包括电池壳体、电极组和电解液,电极组和电解液密封在电池壳体内,电极组包括依次卷绕或叠置的正极片、隔膜和负极片,其中,所述隔膜为本发明所述的锂离子电池隔膜。

[0043] 根据本发明提供的锂离子二次电池,本发明对聚合物电池的正极、负极和电池壳体以及它们的结构关系没有特别的限定,所述正极和负极可以为本领域技术公知的用于聚合物电池中的各种正极和负极。

[0044] 例如,所述正极包括正极集流体以及负载在正极集流体上的正极材料。所述正极集流体可以选自铝箔、铜箔、镀镍钢带或冲孔钢带;正极材料包括正极活性物质和正极粘结剂,其中正极活性物质可以选自LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄中的一种或几种,正极粘结剂可以选自含氟树脂和/或聚烯烃化合物,如聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)或丁苯橡胶(SBR)中的一种或几种。所述正极用粘结剂的含量为正极活性物质的0.01-8重量%,优选为1-5重量%。

[0045] 所述负极包括负极集流体和涂覆在该负极集流体上的负极材料层。所述负极材料层包括负极活性物质、负极粘结剂以及选择性含有的导电剂。其中,负极活性物质可以选自锂金属、锂合金、石墨、碳纤维、硬碳、硅合金材料、磷化铁;导电剂选自导电碳黑、镍粉、铜粉中的一种或几种;负极粘结剂选自聚乙烯醇、聚四氟乙烯、羟甲基纤维素(CMC)、丁苯橡胶(SBR)中的一种或几种。所述负极用粘结剂的含量为负极活性物质的0.5-8重量%,优选为2-5重量%。以负极材料为基准,导电剂的含量一般为0.1-12重量%。

[0046] 所述正极和负极的制备方法可以采用本领域所公知的各种方法。

[0047] 所述电解液为非水电解液,即电解质锂盐在非水溶剂中形成的溶液。所述电解质锂盐可以选自LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiSiF₆、LiB(C₆H₅)₄、LiCl、LiBr、LiAlCl₄、LiC(SO₂CF₃)₃、LiCH₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂中的一种或几种。非水溶剂可以采用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸二乙酯(DEC)中的一种或几种。优选情况下,非水溶剂采用EC、PC和DEC的混合溶剂,更优选情况下EC:PC:DEC的体积比为3:2:5。所述非水电解液中,电解质锂盐的浓度为0.1-2摩尔/升,优选为0.8-1.2摩尔/升。

[0048] 根据本发明提供的锂离子二次电池,该电池的制备方法为本领域的技术人员所公知,一般来说,该电池的制备方法包括将电极组置入电池壳中,加入电解液,然后密封,得到锂离子二次电池。其中,密封的方法,电解液的用量为本领域技术人员所公知。

[0049] 本发明的锂离子电池隔膜具有较好的耐热稳定性和安全性。

[0050] 下面通过具体实施例对本发明进行进一步详细说明。

[0051] 实施例1

[0052] 1、制备隔膜

[0053] (1)制备聚合物基体

[0054] 将第一聚合物乙烯-丙烯酸共聚物与水滑石(平均粒径为57nm)混合,经单螺杆挤出机挤出(转速150r/min,温度170度,制备EAA/LDH母粒;然后将EAA/LDH母粒与聚乙烯基体混合,在双螺杆挤出机中以300r/min的转速挤出制备隔膜聚合物基体材料;然后采用纺丝法将复合材料制成聚合物基体层,聚合物基体的厚度为40 μ m,孔隙率41%,乙烯-丙烯酸共聚物占10%,水滑石占5%。

[0055] (2) 制备无机涂层材料

[0056] 将乙烯-丙烯酸共聚物、水滑石、氧化铝混合,经单螺杆挤出机挤出(转速150r/min,温度170度,制备无机涂层材料;乙烯-丙烯酸共聚物为43wt%、水滑石12wt%、氧化铝45wt%。

[0057] (3) 制备隔膜

[0058] 然后将无机涂层材料热压到聚合物基体的两个侧表面上,得到隔膜样品A1。隔膜的无机涂层的厚度为0.9 μm ,熔合层的厚度为0.08 μm 。

[0059] 2、电池的制备

[0060] 使用实施例中制备得到的隔膜,使用LiCoO₂作为正极,石墨作为负极,使用1mol/L的LiPF₆溶液作为电解液,溶剂采用体积比为EC/PC/DEC=30/20/50的混合溶液制备电池,将正负极置于电池隔膜两侧,卷绕成片状,裁切至一定尺寸,将卷绕好的材料放入封装壳体,得到锂离子二次电池样品S1。

[0061] 实施例2

[0062] 按照实施例1的方法制备隔膜A2和电池S2,区别在于:

[0063] 聚合物基体:第一聚合物为苯乙烯-丙烯酸共聚物,第一无机材料为氢氧化钙(平均粒径为500nm),聚合物基体厚度为30 μm ,孔隙率60%,苯乙烯-丙烯酸共聚物占6%,氢氧化钙占2%;

[0064] 无机涂层材料:三元乙丙橡胶为35wt%、氢氧化钙10wt%、氧化钙55wt%;隔膜的无机涂层的厚度为0.57 μm ,熔合层的厚度为0.03 μm 。

[0065] 实施例3

[0066] 按照实施例1的方法制备隔膜A3和电池S3,区别在于:

[0067] 聚合物基体:第一聚合物为羧酸化聚苯乙烯,第一无机材料为氢氧化铝(平均粒径为220nm),聚合物基体厚度为25 μm ,孔隙率70%,羧酸化聚苯乙烯占9%,氢氧化铝占4%;

[0068] 无机涂层材料:磺化丁苯橡胶为45wt%、氢氧化铝8wt%、氧化铝47wt%;隔膜的无机涂层的厚度为0.82 μm ,熔合层的厚度为0.07 μm 。

[0069] 实施例4

[0070] 按照实施例1的方法制备隔膜A4和电池S4,区别在于:

[0071] 聚合物基体:第一聚合物为三元乙丙橡胶,第一无机材料为氢氧化镁(平均粒径为394nm),聚合物基体厚度为30 μm ,孔隙率60%,三元乙丙橡胶占6%,氢氧化镁占2%;

[0072] 无机涂层材料:磺化三元乙丙橡胶为30wt%、氢氧化镁15wt%、氧化钙55wt%;隔膜的无机涂层的厚度为0.58 μm ,熔合层的厚度为0.03 μm 。

[0073] 实施例5

[0074] 按照实施例1的方法制备隔膜A5和电池S5,区别在于:

[0075] 聚合物基体:第一聚合物为苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物,第一无机材料为氢氧化钾(平均粒径为846nm),聚合物基体厚度为36 μm ,孔隙率50%,苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物占5%,氢氧化钾占2.5%;

[0076] 无机涂层材料:乙烯-甲基丙烯酸共聚物为40wt%、氢氧化钾10wt%、氧化钛50wt%;隔膜的无机涂层的厚度为0.56 μm ,熔合层的厚度为0.05 μm 。

[0077] 实施例6

[0078] 按照实施例1的方法制备隔膜A6和电池S6,区别在于:

[0079] 聚合物基体:第一聚合物为乙烯-甲基丙烯酸共聚物,第一无机材料为氢氧化钠(平均粒径为 $1.87\mu\text{m}$),聚合物基体厚度为 $10\mu\text{m}$,孔隙率89%,乙烯-甲基丙烯酸共聚物占2%,氢氧化钠占1%;

[0080] 无机涂层材料:苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物为50wt%、氢氧化钠6wt%、氧化铝44wt%;隔膜的无机涂层的厚度为 $0.67\mu\text{m}$,熔合层的厚度为 $0.04\mu\text{m}$ 。

[0081] 实施例7

[0082] 按照实施例1的方法制备隔膜A7和电池S7,区别在于:

[0083] 聚合物基体:第一聚合物为苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物,第一无机材料为氢氧化锂(平均粒径为 $1.2\mu\text{m}$),聚合物基体厚度为 $20\mu\text{m}$,孔隙率80%,苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物占8%,氢氧化锂占3%;

[0084] 无机涂层材料:苯乙烯-丙烯酸共聚物为32wt%、氢氧化锂13wt%、氧化钛55wt%;隔膜的无机涂层的厚度为 $0.41\mu\text{m}$,熔合层的厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 。

[0085] 实施例8

[0086] 按照实施例1的方法制备隔膜A8和电池S8,区别在于:

[0087] 聚合物基体:第一聚合物为磺化三元乙丙橡胶,第一无机材料为氢氧化铜(平均粒径为 260nm),聚合物基体厚度为 $35\mu\text{m}$,孔隙率50%,磺化三元乙丙橡胶占7%,氢氧化铜占2.5%;

[0088] 无机涂层材料:苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物为37wt%、氢氧化铜9wt%、氧化铜54wt%;隔膜的无机涂层的厚度为 $0.67\mu\text{m}$,熔合层的厚度为 $0.04\mu\text{m}$ 。

[0089] 实施例9

[0090] 按照实施例1的方法制备隔膜A9和电池S9,区别在于:

[0091] 聚合物基体:第一聚合物为磺化丁基橡胶,第一无机材料为氢氧化锰(平均粒径为 19nm),聚合物基体厚度为 $25\mu\text{m}$,孔隙率70%,磺化丁基橡胶占4%,氢氧化锰占3.5%;

[0092] 无机涂层材料:磺化丁基橡胶为39wt%、氢氧化锰7wt%、氧化锰54wt%;隔膜的无机涂层的厚度为 $0.77\mu\text{m}$,熔合层的厚度为 $0.05\mu\text{m}$ 。

[0093] 实施例10

[0094] 按照实施例1的方法制备隔膜A10和电池S10,区别在于:

[0095] 聚合物基体:第一聚合物为磺化丁苯橡胶,第一无机材料为氢氧化锌(平均粒径为 $1.36\mu\text{m}$),聚合物基体厚度为 $15\mu\text{m}$,孔隙率83,磺化丁苯橡胶占3%,氢氧化锌占1.5%;

[0096] 无机涂层材料:羧酸化聚苯乙烯为50wt%、氢氧化锌50wt%;隔膜的无机涂层的厚度为 $0.87\mu\text{m}$,熔合层的厚度为 $0.06\mu\text{m}$ 。

[0097] 实施例11

[0098] 按照实施例1的方法制备隔膜A11和电池S11,区别在于:

[0099] 聚合物基体:第一聚合物为磺化聚苯乙烯,第一无机材料为氢氧化钴(平均粒径为 490nm),聚合物基体厚度为 $30\mu\text{m}$,孔隙率60%,磺化聚苯乙烯占6%,氢氧化钴占3%;

[0100] 无机涂层材料:磺化聚苯乙烯为30wt%、氢氧化钴70wt%;

[0101] 然后将无机涂层材料热压到聚合物基体的1个侧表面上,得到隔膜样品A11;隔膜

的无机涂层的厚度为0.47 μm , 融合层的厚度为0.02 μm 。

[0102] 对比例1

[0103] 1、制备聚合物基体

[0104] 将聚乙烯采用纺丝法制得聚合物基体, 制得的聚合物基体的厚度35 μm , 孔隙率50%。

[0105] 2、浆料的制备

[0106] 将1重量份的环氧树脂E-51与39重量份的N-甲基吡咯烷酮混合均匀, 再向其中加入10重量份的 Al_2O_3 , 充分搅拌混合均匀后, 转入球磨机进行球磨, 至 Al_2O_3 平均粒径200nm, 比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$, 得到无机浆料。

[0107] 3、制备浆料层

[0108] 将步骤1所得聚合物基体浸入无机浆料中, 5min时间后, 取出, 在聚合物基体两侧各附着0.88 μm 厚的无机浆料, 再将其置于120 $^\circ\text{C}$ 条件下干燥20min得到隔膜样品DS1 (其中, 所得无机涂层的厚度为0.79 μm)。

[0109] 按照实施例1的方法制备电池CS1。

[0110] 性能测试

[0111] 1、电池隔膜测试

[0112] 采用精密度为0.01 μm 的接触式厚度测量仪、扫描电镜和压汞仪测试电池隔膜样品A1-A11及CA1的厚度、平均孔径和孔隙率, 结果如表1所示。

[0113] 表1

样品	厚度(μm)	平均孔径(nm)	孔隙率(%)
A1	41.94	330	39
A2	31.18	360	43
A3	26.73	350	42
A4	31.21	360	42
A5	36.2	340	40
A6	11.39	405	47
A7	20.83	420	49
A8	36.40	375	46
A9	26.61	370	46
A10	16.84	345	41
A11	30.48	410	40
CA1	36.58	340	39

[0114]

[0115] 2、电池循环性能测试

[0116] 对锂离子二次电池样品S1-S11及CS1进行充放电循环性能测试,60℃下进行1C/2C的充放电循环实验,测试循环次数为100、200、300次后的容量剩余率(%),结果如表2所示。

[0117] 表2

[0118]

样品	100 次循环(%)	200 次循环(%)	300 次循环(%)
S1	98	94	93
S2	98	95	93
S3	98	96	94
S4	98	96	93
S5	99	96	94
S6	98	95	93
S7	98	94	92
S8	97	95	94
S9	97	94	93
S10	99	96	94
S11	98	94	92
CS1	98	94	92

[0119] 3、电池安全性能测试

[0120] 将锂离子二次电池样品S1-S11及CS1置于密闭的烘箱中,进行高温安全测试,结果如表3所示,其中“OK”表示通过测试,“NG”表示发生起火或爆炸。150℃/2hr表示电池在150℃下烘烤2小时。

[0121] 表3

[0122]

样品	150℃/2hr	150℃/2hr	160℃/1hr	160℃/2hr	170℃/1hr	170℃/2hr
S1	OK	OK	OK	OK	OK	OK
S2	OK	OK	OK	OK	OK	NG
S3	OK	OK	OK	OK	OK	OK
S4	OK	OK	OK	OK	OK	NG
S5	OK	OK	OK	OK	OK	NG
S6	OK	OK	OK	OK	OK	NG
S7	OK	OK	OK	OK	NG	NG
S8	OK	OK	OK	OK	OK	OK
S9	OK	OK	OK	OK	OK	OK
S10	OK	OK	OK	OK	OK	OK
S11	OK	OK	OK	NG	NG	NG
CS1	OK	OK	NG	NG	NG	NG

[0123] 从表1-3可以看出,本发明的隔膜可以更薄也可以保证电池的热稳定性,且抗热层不易脱落,更易卷绕、更易制备、更易实际应用。本发明制备的电池高温循环性能好,热稳定性优。

[0124] 以上所述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、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。