



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108242524 B

(45) 授权公告日 2021.02.05

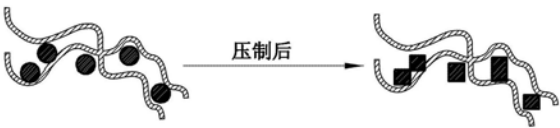
(21) 申请号 201710784992.5	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2017.08.31	H01M 50/414 (2021.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	H01M 50/46 (2021.01)
申请公布号 CN 108242524 A	H01M 50/403 (2021.01)
(43) 申请公布日 2018.07.03	H01M 10/0587 (2010.01)
(30) 优先权数据	H01M 10/0525 (2010.01)
10-2016-0178862 2016.12.26 KR	(56) 对比文件
(73) 专利权人 现代自动车株式会社	CN 102388485 A,2012.03.21
地址 韩国首尔	CN 102388485 A,2012.03.21
专利权人 起亚自动车株式会社	US 2008318122 A1,2008.12.25
(72) 发明人 吕悦梅 高琦锡 李尹圣 吴承旻	CN 1929164 A,2007.03.14
闵泓锡 崔诚珉	CN 101501895 A,2009.08.05
(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322	CN 104126239 A,2014.10.29
代理人 龙淳 张燕	CN 106207054 A,2016.12.07
	CN 105470435 A,2016.04.06
	审查员 黄丝丝
	权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

具有增强的稳定性的二次电池用隔膜及其制造方法

(57) 摘要

本申请公开一种具有增强稳定性的二次电池用隔膜及制造该隔膜的方法。该隔膜可以防止在将多孔无纺布物材料用于隔膜时可能发生的自放电；可以在约200℃或更低的高温下执行切断功能；并且即使在恶劣的高温条件下，也可以避免由正电极和负电极的内部短路引起的稳定性劣化。特别地，本发明的二次电池用隔膜包括浸渍有压塑性聚合物粉末的多孔无纺布物材料，并且多孔无纺布物材料的孔通过压制二次电池的组件而被压塑性聚合物粉末填充。



1. 一种二次电池用隔膜,所述隔膜包括:
多孔无纺布物材料;和
浸入所述多孔无纺布物材料中的压塑性聚合物粉末,
其中所述多孔无纺布物材料的孔包括所述压塑性聚合物粉末,
其中,所述压塑性聚合物粉末包括聚苯乙烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物,并且
其中,所述压塑性聚合物粉末的含量为相对于所述多孔无纺布物的体积的15%-60%。
2. 根据权利要求1所述的隔膜,其中所述多孔无纺布物材料的孔被所述压塑性聚合物粉末填充。
3. 根据权利要求1所述的隔膜,其中所述多孔无纺布物材料包括选自聚烯烃、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、纤维素、聚丙烯腈、聚酯和聚酰胺中的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述的隔膜,其中所述多孔无纺布物材料的孔具有1 μ m至100 μ m的尺寸,并且所述多孔无纺布物材料具有20%至70%的孔隙率。
5. 根据权利要求1所述的隔膜,其中所述压塑性聚合物粉末具有10 μ m至100 μ m的平均粒径。
6. 根据权利要求1所述的隔膜,其中通过在20℃至100℃的温度和1吨至4吨的压力下热压进行压制。
7. 根据权利要求1所述的隔膜,其中所述二次电池用隔膜还包括在填充有所述压塑性聚合物粉末的多孔无纺布物材料的表面上形成的粘合剂溶液的涂层。
8. 根据权利要求7所述的隔膜,其中所述粘合剂溶液包括i)至少一种选自聚偏二氟乙烯、聚酯和聚丙烯腈的粘合剂;和ii)N-甲基-2-吡咯烷酮或N,N-二甲基乙酰胺。
9. 一种二次电池用隔膜的制造方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a) 用压塑性聚合物粉末浸渍多孔无纺布物材料;
 - (b) 使用粘合剂溶液涂布浸渍有所述压塑性聚合物粉末的多孔无纺布物材料的表面;
 - (c) 使涂布在所述多孔无纺布物材料上的粘合剂溶液干燥;和
 - (d) 将正电极和负电极层压在干燥的多孔无纺布物材料上形成组件并压制所述组件,其中,所述压塑性聚合物粉末包括聚苯乙烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物,并且其中,所述压塑性聚合物粉末的含量为相对于所述多孔无纺布物的体积的15%-60%。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述多孔无纺布物材料包括选自聚烯烃、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、纤维素、聚丙烯腈、聚酯和聚酰胺中的一种或多种。
11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述多孔无纺布物材料的孔具有1 μ m至100 μ m的尺寸,并且所述多孔无纺布物材料具有20%至70%的孔隙率。
12. 根据权利要求9所述的方法,其中所述压塑性聚合物粉末具有10 μ m至100 μ m的平均粒径。
13. 根据权利要求9所述的方法,其中压制步骤通过在20℃至100℃的温度和1吨至4吨的压力下热压进行。
14. 根据权利要求9所述的方法,其中所述粘合剂溶液通过将至少一种选自聚偏二氟乙烯、聚酯和聚丙烯腈的粘合剂溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮或N,N-二甲基乙酰胺中来制备。
15. 一种二次电池,所述二次电池包括根据权利要求1所述的隔膜。
16. 一种车辆,所述车辆包括根据权利要求15所述的二次电池。

具有增强的稳定性的二次电池用隔膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有增强的稳定性的二次电池用隔膜及其制造方法。二次电池用隔膜可以防止在将多孔无纺布物材料用于隔膜时可能发生的自放电,并且可以在约200℃或更低的高温下执行切断(shutdown)功能。因此,即使在恶劣的高温条件下,也可以防止由正电极和负电极的内部短路引起的稳定性劣化。

背景技术

[0002] 电动车辆的发展和商业化已经带来了对具有提高的安全性的二次电池的持续增加的兴趣。由于二次电池的安全性可能直接与隔膜的安全性相关联,因此已经对具有提高的安全性的隔膜进行了大量的研究和开发。

[0003] 为了确保锂二次电池的稳定性,除了通过使用常规聚烯烃聚合物的干法或湿法制造隔膜之外,研究还已经专注于使用其它聚合物而具有提高的耐热性的无纺布物隔膜。然而,这些无纺布物隔膜可能具有相当大的孔,因此可能具有自放电的风险。当使用这种无纺布物隔膜时,二次电池的存储特性可能劣化。此外,与通过常规干法或湿法制造的隔膜相比,无纺布物隔膜可能具有由于无纺布物隔膜的高孔隙率而引起的电解质浸渍不均匀或不充分的问题。此外,使用耐热性优异的材料制造的无纺布物隔膜可能表现出优异的耐热性,但是由于大孔径和高孔隙率,在高温下切断功能可能无法充分执行,这可能导致二次电池过充电时的严重安全问题。

[0004] 因此,需要开发可抑制自放电、显示出改善的电解质浸渍、执行切断功能并因此可以提供改善的稳定性的二次电池用隔膜。

[0005] 在该背景技术部分公开的上述信息仅用于加强对本发明的背景的理解,因此,它可以包含对该国本领域普通技术人员来讲已知的不构成现有技术的信息。

发明内容

[0006] 在优选的方面,本发明提供一种隔膜,其通过用压塑性(baroplastic)聚合物粉末浸渍多孔无纺布物材料的孔并在组装二次电池时压制多孔无纺布物材料使得多孔无纺布物材料的孔可以被压塑性聚合物粉末填充而制成。如此,可以避免包括本发明的隔膜的二次电池的自放电,可以在约200℃或更低的高温下提供切断功能,并且可以防止内部短路。

[0007] 一方面,本发明提供一种具有增强的稳定性的二次电池用隔膜。具有增强的稳定性的二次电池用隔膜可以包括多孔无纺布物材料;和浸入多孔无纺布物材料中的压塑性聚合物粉末。特别地,多孔无纺布物材料中的孔可以通过压制而被压塑性聚合物粉末填充。

[0008] 本文使用的术语“压塑性”或“压塑性聚合物”是指在有或没有施加热量或热能的情况下,当施加压力时,可以改变其相位或形态(例如通过显示出增加的流动性或材料的流动)的聚合物材料。例如,压塑性材料或聚合物在环境条件下可以是刚性或橡胶状固体,但是当施加压力时可以流动或具有流动性。

[0009] 特别地,多孔无纺布物材料的孔可以浸渍有压塑性聚合物粉末,并且多孔无纺布

物材料的孔可以包括压塑性聚合物粉末。特别地,例如在组装二次电池时,孔可以通过压制而被压塑性聚合物粉末填充。

[0010] 优选地,多孔无纺布物材料可包括选自聚烯烃、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、纤维素、聚丙烯腈、聚酯和聚酰胺中的一种或多种。

[0011] 多孔无纺布物材料的孔可以适当地具有约 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的尺寸,并且多孔无纺布物材料可适当地具有约20%至70%的孔隙率。

[0012] 压塑性聚合物粉末可以包括选自聚苯乙烯、聚异戊二烯、聚(丙烯酸正丁酯)、丙烯酸2-乙基己酯、聚(甲基丙烯酸戊酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯)、聚碳酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(氯乙烯)、聚(丙烯酸乙酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯)和聚丁二烯中的一种或多种。

[0013] 压塑性聚合物粉末可以适当地具有约 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的平均粒径。

[0014] 压制二次电池的组件可以通过在约 20°C 至 100°C 的温度和约1吨至4吨的压力下热压来适当地进行。

[0015] 二次电池用隔膜还可以包括在浸渍有压塑性聚合物粉末的多孔无纺布物材料的表面上形成的粘合剂溶液的涂层,从而防止压塑性聚合物粉末脱落。特别地,粘合剂溶液可以包括i)至少一种选自聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚酯和聚丙烯腈的粘合剂;和ii)N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)。

[0016] 本文使用的术语“粘合剂”是指可以提供与基材或基材上的涂层粘合的聚合树脂或聚合物。粘合剂可以通过加热、UV、交联剂、化学添加剂、电子束等而固化、干燥、硬化或聚合。

[0017] 另一方面,本发明提供一种具有增强稳定性的二次电池用隔膜的制造方法。该方法可以包括:(a)用压塑性聚合物粉末浸渍多孔无纺布物材料,(b)使用粘合剂溶液涂布浸渍有压塑性聚合物粉末的多孔无纺布物材料的表面,(c)干燥所涂布的多孔无纺布物材料,以及(d)在干燥的多孔无纺布物材料上层压正电极和负电极以形成组件并压制组件。

[0018] 本文使用的术语“组件”是指包括二次电池的至少一个或多个部件的组件。优选地,本发明的组件可以包括正电极、隔膜和负电极。例如,本发明的组件可以包括安装到隔膜的第一侧的正电极、安装到隔膜的第二侧的负电极、以及隔膜。优选地,本发明的组件可以通过将正电极和负电极层压到隔膜的各侧并对其进行加压而形成,例如通过在升高的温度和压力条件下热压而形成。

[0019] 多孔无纺布物材料可包括选自聚烯烃、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、纤维素、聚丙烯腈、聚酯和聚酰胺中的一种或多种。

[0020] 优选地,多孔无纺布物材料的孔可以具有约 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的尺寸,并且多孔无纺布物材料可以具有约20%至70%的孔隙率。

[0021] 压塑性聚合物粉末可以适当地包括选自聚苯乙烯、聚异戊二烯、聚(丙烯酸正丁酯)、丙烯酸2-乙基己酯、聚(甲基丙烯酸戊酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯)、聚碳酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(氯乙烯)、聚(丙烯酸乙酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯)和聚丁二烯中的一种或多种。

[0022] 压塑性聚合物粉末可以适当地具有约 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的平均粒径。

[0023] 在步骤(d)中,压制可以通过在约 20°C 至 100°C 的温度和约1吨至4吨的压力下热压来进行。

- [0024] 用于步骤(b)中的涂布的粘合剂溶液可以通过将至少一种选自聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚酯和聚丙烯腈中的粘合剂溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)中而制备。
- [0025] 还提供包括如本文所述的隔膜的二次电池。
- [0026] 又提供包括如本文所述的二次电池的车辆。
- [0027] 下面讨论本发明的其它方面和优选实施方式。

附图说明

- [0028] 本发明的以上和其他特征将参照附图所描述的本发明的某些示例性实施方式进行详细说明,其在下文仅仅通过示例说明方式给出,因此不是对本发明的限制,并且其中:
- [0029] 图1A示出常规多孔无纺布物材料的剖面图,且图1B示出根据本发明的示例性实施方式的浸渍有示例性压塑性聚合物粉末的示例性多孔无纺布物材料的剖面图(左),以及在压制之后浸渍有示例性压塑性聚合物粉末的示例性多孔无纺布物材料的剖面图(右);
- [0030] 图2示出根据本发明的示例性实施方式的通过对浸渍有压塑性聚合物粉末的多孔无纺布物材料进行热压而制造的示例性隔膜;且
- [0031] 图3是示出来自表1的结果的示例性二次电池的充放电曲线的图。
- [0032] 应该理解的是,附图不必要成比例,示出的是有所简化表示的以阐述本发明的基本原理的各种优选的特征。本文公开的本发明的具体设计特征,包括例如具体尺寸、方向、位置和形状,将部分取决于特定的预期应用和使用环境。
- [0033] 在附图中,附图标记在整个附图的几个图中表示本发明的相同或等同的部件。

具体实施方式

- [0034] 本文使用的术语仅仅是为了说明具体的示例性实施方式的目的,而不是意在限制本发明。如本文所使用的,单数形式“一个”、“一种”和“该”也意在包括复数形式,除非上下文中清楚地相反表示。进一步将理解的是,在说明书中使用的术语“包括”和/或“包含”是指存在所述特征、整数、步骤、操作、要素和/或部件,但是不排除存在或添加一个或多个其它特征、整数、步骤、操作、要素、部件和/或它们的组。如本文所使用的,术语“和/或”包括一个或多个相关所列项目的任何和所有组合。
- [0035] 除非具体说明或从上下文清晰得出,本文中所用的术语“约”应理解为在本领域的正常公差范围内,例如在均值的2个标准差内。“约”可以理解为在所述值的10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%或0.01%内。除非另外从上下文清晰得出,本文提供的所有数值都由术语“约”所修饰。
- [0036] 应理解,本文使用的术语“车辆”或“车辆的”或其它类似术语包括通常的机动车辆,例如,包括运动型多功能车(SUV)、公共汽车、卡车、各种商务车的客车,包括各种船只和船舶的水运工具,飞行器等等,并且包括混合动力车、电动车、插电式混合动力车、氢动力车和其它代用燃料车(例如,来源于石油以外的资源的燃料)。如本文所提到的,混合动力车是具有两种或多种动力源的车辆,例如,具有汽油动力和电动力的车辆。
- [0037] 现在下文将详细参照本发明的各个实施方式,其实例在附图中进行阐述,并在下面加以说明。尽管本发明将结合示例性实施方式一起说明,应该理解的是,当前的说明书并

不意在将本发明限制于那些示例性实施方式。相反,本发明不仅意在涵盖示例性实施方式,而且意在涵盖包括在权利要求所述的本发明的精神和范围内的各种替换方式、修改方式、等同方式和其它实施方式。

[0038] 下文中,将更详细地描述本发明的各个方面。

[0039] 为了抑制自放电并在200℃或更低的高温下执行切断功能,本发明提供一种具有增强的稳定性的二次电池用隔膜。特别地,隔膜可以包括含有孔并浸渍有压塑性聚合物粉末的多孔无纺布材料。多孔无纺布材料中的孔可以通过在二次电池组装时的压制而填充粉末。

[0040] 在一个示例性实施方式中,根据本发明的多孔无纺布材料可以具有约200℃或更高的熔点以赋予高耐热性。特别地,多孔无纺布材料可以包括选自聚烯烃、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、纤维素、聚丙烯腈、聚酯和聚酰胺中的一种或多种。无纺布材料可以具有尺寸为约1μm至100μm的孔并且孔隙率可以为20%至70%。可以使用在相关领域中使用的任何多孔无纺布材料,而限于此。

[0041] 然而,多孔无纺布材料可能由于不均匀且大的孔径以及高孔隙率而引起自放电,从而导致二次电池的存储特性和电解质浸渍特性的劣化。此外,在高温下可能不会执行切断功能。

[0042] 因此,本发明可以通过用压塑性聚合物浸渍无纺布物并使其成型来解决常规无纺布物隔膜的问题。

[0043] 根据本发明的示例性实施方式,浸入多孔无纺布材料的孔中的压塑性聚合物在90℃或更低的温度下处于多孔无纺布材料中时可以具有嵌段共聚物共混物(例如聚苯乙烯和聚异戊二烯)的混溶性(miscibility),浸入多孔无纺布材料的孔中的压塑性聚合物可以在高温下封闭隔膜的孔,以执行切断功能。

[0044] 压塑性聚合物可以包括选自聚苯乙烯、聚异戊二烯、聚(丙烯酸正丁酯)、丙烯酸2-乙基己酯、聚(甲基丙烯酸戊酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯)、聚碳酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(氯乙烯)、聚(丙烯酸乙酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯)和聚丁二烯中的一种或多种。特别地,压塑性聚合物可以是聚苯乙烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物,其可以提供如在室温下的成形性、低压下的成形性和商业化的可能性等优点。此外,相对于多孔无纺布材料的体积,该压塑性聚合物的用量可以为15-60体积%,或特别是20-50体积%。当压塑性聚合物的含量相对于多孔无纺布材料的体积小于约15体积%时,压塑性聚合物可能不足以在压制和成型工艺期间填充无纺布材料的孔。当压塑性聚合物的含量大于约60体积%时,压塑性聚合物可能覆盖无纺布材料的表面孔。因此,可以以上述范围内的量包括或浸渍压塑性聚合物。

[0045] 此外,多孔无纺布材料的大孔可以用压塑性聚合物浸渍,使得压塑性聚合物粉末的颗粒可以小于存在于无纺布材料中的大孔,并且可以大于其中存在的小孔。因此,在本发明的一示例性实施方式中,压塑性聚合物粉末可以具有约10μm至100μm的平均粒径。当平均粒径小于约10μm时,压塑性聚合物粉末可能无法充分填充无纺布隔膜的大孔,并且当平均粒径大于约100μm时,压塑性聚合物粉末可能无法充分浸入无纺布隔膜的孔。压塑性聚合物可以具有在上述范围内的尺寸或直径。

[0046] 在一个示例性实施方式中,无纺布隔膜的孔可以通过浸渍而被压塑性聚合物粉

末填充,并且浸渍有压塑性聚合物粉末的多孔无纺布物材料的表面或两个表面可以涂布粘合剂溶液以提高孔和粉末之间的粘结强度。

[0047] 粘合剂溶液可以通过将至少一种非水性粘合剂溶解在溶剂中来获得。非水性粘合剂可以包括但不限于选自聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚酯和聚丙烯腈中的一种或多种。溶剂可以是N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)。例如,粘合剂溶液可以是溶解在NMP中的PVdF的溶液。

[0048] 根据示例性实施方式,多孔无纺布物材料可以用压塑性聚合物粉末浸渍以用该粉末填充无纺布物材料的孔,并且孔可以通过压制二次电池的组件而被粉末填充。

[0049] 例如,可以在浸渍有压塑性聚合物粉末的多孔无纺布物材料的各侧层压正电极和负电极,然后通过热压进行压制。压制可以在约20℃(室温)至约100℃的温度和约1吨至4吨的压力下进行。当压制温度大于约100℃时,电极和隔膜可能会受损。因此,可以在上述范围内的温度下进行压制。此外,当压制压力小于约1吨时,压塑性聚合物的成形性可能劣化,并且当压制压力大于约4吨时,电极边缘可能会脱离。因此,可以在上述范围内的压力下进行压制。

[0050] 另一方面,本发明提供一种具有增强的稳定性的二次电池用隔膜的制造方法。该方法可以包括:(a)用压塑性聚合物粉末浸渍多孔无纺布物材料,(b)使用粘合剂溶液涂布浸渍有压塑性聚合物粉末的多孔无纺布物材料的表面,(c)干燥涂布有粘合剂溶液的多孔无纺布物材料,(d)在干燥的多孔无纺布物材料上层压正电极和负电极,并通过热压工艺压制正电极、负电极和多孔无纺布物材料。在一个示例性实施方式中,正电极和负电极可以安装到干燥的多孔无纺布物材料的各侧。

[0051] 在一个示例性实施方式中,在步骤(a)中,多孔无纺布物材料可以用压塑性聚合物粉末浸渍。例如,可以通过过滤来浸渍压塑性聚合物粉末。

[0052] 多孔无纺布物材料可以是选自聚烯烃、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、纤维素、聚丙烯腈、聚酯和聚酰胺中的一种或多种。多孔无纺布物材料可以含有尺寸为约1μm至100μm的孔,并且可以具有约20%至70%的孔隙率。可以使用在相关领域中使用的任何多孔无纺布物材料,而不限于此。

[0053] 如上所述,压塑性聚合物可以包括选自聚苯乙烯、聚异戊二烯、聚(丙烯酸正丁酯)、丙烯酸2-乙基己酯、聚(甲基丙烯酸戊酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯)、聚碳酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(氯乙烯)、聚(丙烯酸乙酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯)和聚丁二烯中的一种或多种。特别地,压塑性聚合物可以是聚苯乙烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物,以赋予室温下的成形性、低压下的成形性以及商业化。此外,如上所述,相对于多孔无纺布物材料的体积,压塑性聚合物的用量可以为约15-60体积%,特别是约20-50体积%。

[0054] 压塑性聚合物粉末可以具有约10μm至100μm的平均粒径。当平均粒径小于约10μm时,压塑性聚合物粉末可能无法充分填充无纺布物隔膜的大孔,并且当平均粒径大于约100μm时,压塑性聚合物粉末可能无法充分浸入无纺布物隔膜的孔。压塑性聚合物的平均粒径可以在上述范围内。

[0055] 在一个示例性实施方式中,在步骤(b)中,浸渍有压塑性聚合物粉末的多孔无纺布物材料的表面可以涂布粘合剂溶液,以提高多孔无纺布物材料和浸入的压塑性聚合物粉末之间的粘结强度。

[0056] 粘合剂溶液可以通过将至少一种非水性粘合剂溶解在溶剂中来获得。非水性粘合剂可以选自聚偏二氟乙烯 (PVdF)、聚酯和聚丙烯腈,而溶剂可以是N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 或N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc),但并不限于此。例如,粘合剂溶液可以包括溶解在NMP中的PVdF。

[0057] 隔膜的涂布可以通过各种涂布方法进行,包括浸涂、挤压涂布 (die coating) 和刮刀式涂布 (comma coating),并且可以使用相关技术中的涂布方法而没有限制。例如,可以将粘合剂溶液涂布在浸渍有压塑性聚合物粉末的无纺布材料的一个表面上并干燥,随后可以对其其它表面进行涂布和干燥。或者,粘合剂溶液可以同时涂布在隔膜的两个表面上,然后干燥。干燥可以在约80℃至120℃的温度下进行。

[0058] 在本发明的一个示例性实施方式中,在步骤 (d) 中,可以将正电极和负电极安装或层压在干燥的多孔无纺布材料上,并通过例如热压工艺进行压制,这对于填充多孔无纺布材料的孔可能是重要的。例如,通过压制步骤,可以防止压塑性聚合物粉末与多孔无纺布材料分离,并且可以提高隔膜和电极之间的粘结强度。通过该方法制造的隔膜可以插入或放置在正电极和负电极之间,以制造锂二次电池。

[0059] 热压可以在室温 (例如约20℃) 至100℃的温度和约1吨至4吨的压力下进行。当压制温度大于约100℃时,电极和隔膜可能会受损。因此,可以在上述范围内的温度下进行压制。当压制压力小于约1吨时,可能无法充分地形成压塑性聚合物,并且当压制压力大于约4吨时,电极边缘可能会脱离。因此,可以在上述范围内的压力下进行压制。

[0060] 通常,当暴露于200℃或更高的高温或高热时,市售的二次电池可能会爆炸。为了确保二次电池的安全性,可能需要用于防止电池温度升高到200℃或更高的设备。

[0061] 根据本发明制造的隔膜可以具有通过在约200℃或更低的高温下封闭隔膜孔的切断功能。本文所述的术语“切断”是指隔膜的细孔在高温下被阻塞的操作。在将二次电池加热至高温的条件下,比如过充电的情况下,隔膜的切断可以通过抑制额外的加热来改善二次电池的安全特征。

[0062] 以下,参照实施例对本发明进行更详细的说明。然而,这些实施例仅用于示例说明本发明,本发明的范围不限于这些实施例。

[0063] 实施例

[0064] 比较例1:使用多孔无纺布隔膜 (常规) 的情况

[0065] 使用包括50重量%的聚丙烯腈 (PAN) 和50重量%的纤维素的多孔无纺布隔膜、基于NCM的正电极和石墨负电极来制造二次电池。

[0066] 比较例2

[0067] 使用包括50重量%的芳族聚酰胺和50重量%的纤维素的多孔无纺布隔膜、基于NCM的正电极和石墨负电极来制造二次电池。

[0068] 实施例1

[0069] 将包括50重量%的聚丙烯腈 (PAN) 和50重量%的纤维素的多孔无纺布材料,通过过滤用50体积%的聚苯乙烯和聚异戊二烯的嵌段共聚物作为压塑性聚合物粉末来浸渍,并且将多孔无纺布材料用PVdF粘合剂溶液涂布,然后在100℃的温度下干燥1小时。然后,将包括基于NCM的活性材料的正电极、石墨负电极和干燥的多孔无纺布材料进行层压,然后在50℃的温度下和1.5吨的压力下进行热压,以制造二次电池

[0070] 测试例:测试确认稳定性改善

[0071] 对实施例和比较例中制造的二次电池测量自放电的抑制和切断功能的存在,结果示于表1和图3中。

[0072] (1) 测量自放电抑制的方法:在45℃、2.5-4.2V和1A (0.5C) 下,对实施例和比较例中制造的容量为2Ah的二次电池进行一次充/放电。

[0073] (2) 切断功能的测量方法:通过在4A (2C) 的电流密度和12V下对实施例和比较例中制造的容量为2Ah的二次电池充电来进行过充电试验,并测量其表面温度和电压变化。

[0074] 表1

[0075]	项目	自放电	过充电温度 (最大值)
	实施例1 PAN/CL-PI/PS	X	78℃
	比较例1 PAN/CL	O	151℃
	比较例2 AR/CL	O	204℃

[0076] 图3示出显示表1的自放电结果的充电/放电图。从图3的结果可以看出,使用常规无纺布物隔膜的比较例由于自放电而显示出异常的充电行为,而根据本发明的实施例表现出正常的充电/放电行为。

[0077] 此外,根据本发明的示例性实施方式的使用如实施例中的压塑性聚合物浸渍的无纺布物隔膜的电池在过充电时表现出比使用常规无纺布物隔膜制造的电池更低的电池表面加热温度。

[0078] 当过充电时,压塑性聚合物部分地熔化,从而封闭无纺布物隔膜的孔,以防止内部短路。

[0079] 因此,根据本发明的示例性实施方式的具有提高的安全性的隔膜可以抑制自放电并执行其中隔膜的孔可以在200℃或更低的高温下阻塞的切断功能,并且因此可以广泛地用于二次电池。

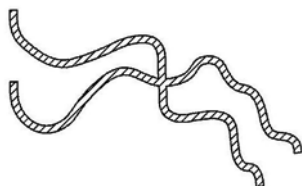
[0080] 如以上说明中所示,本发明可以提供以下效果。

[0081] 首先,多孔无纺布物隔膜的孔可以用压塑性聚合物浸渍,然后使其成型,以用该聚合物填充无纺布物材料的大孔,从而抑制无纺布物隔膜的自放电并改善二次电池的室温和高温存储特性。

[0082] 第二,多孔无纺布物隔膜的大孔可以被压塑性聚合物粉末填充,从而减小孔径的差异并提高电解质浸渍性能。

[0083] 第三,浸入多孔无纺布物隔膜的孔中的压塑性聚合物可以在高温下执行阻塞隔膜孔的切断功能。

[0084] 已经参照本发明的优选实施方式详细描述了本发明。然而,本领域技术人员将理解,在不脱离本发明的原理和精神的情况下,可以在这些实施方式中做出改变,其均落入权利要求及其等同方式中所限定的本发明的范围内。



(现有技术)

图1A



图1B

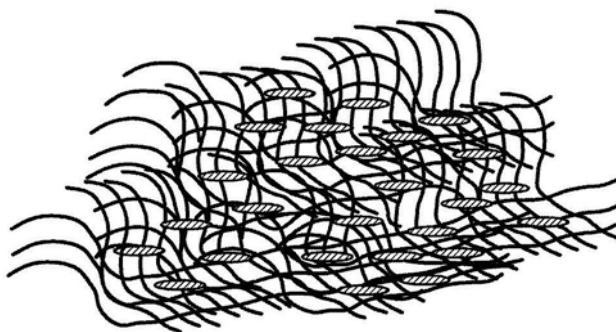


图2

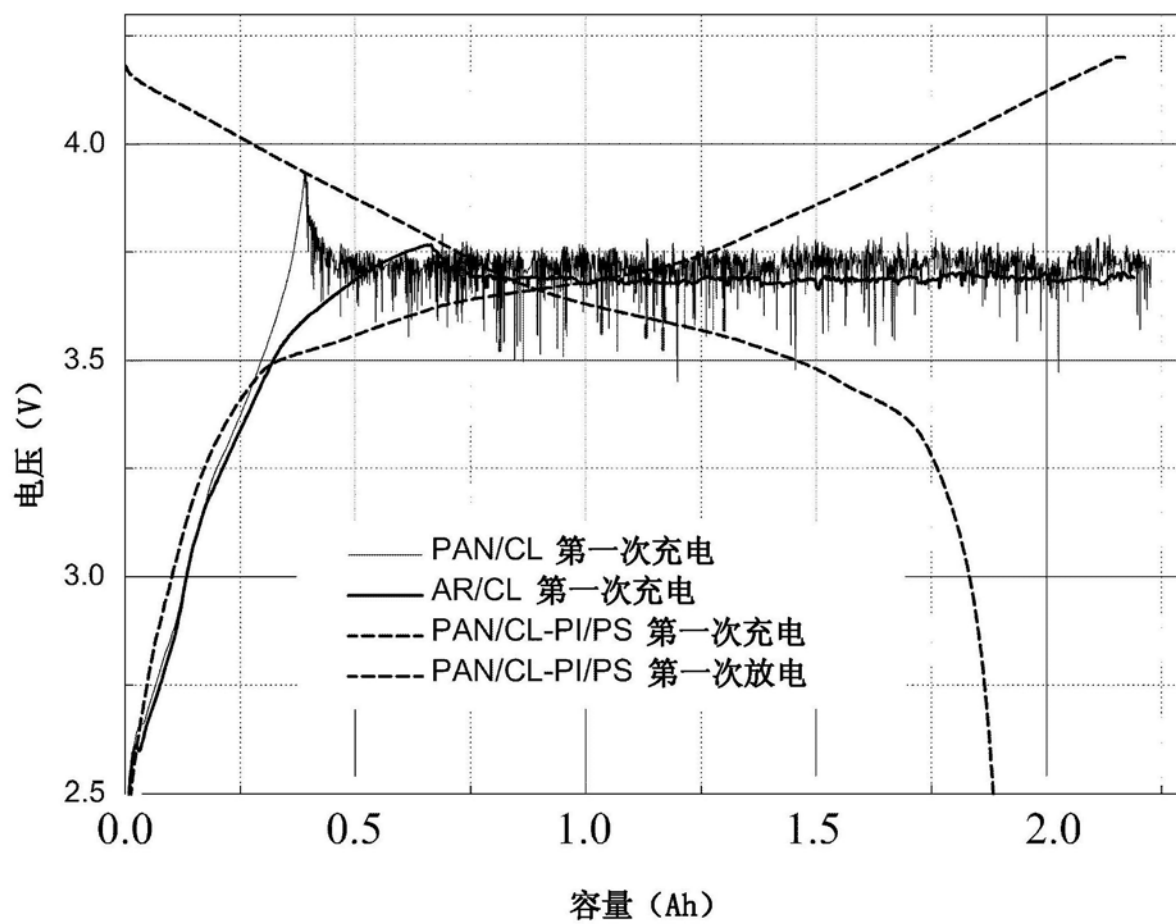


图3