(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117426007 A
(43)申请公布日 2024.01.19

(21)申请号 202380011807.2
(22)申请日 2023.03.02
(30)优先权数据
10-2022-0061353 2022.05.19 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2023/002845 2023.03.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/224225 KO 2023.11.23
(71)申请人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔
(72)发明人 郑邵美 李昭咏 裵元植 裵耕嬉
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
专利代理师 杨海荣 曲盛
(51)Int.Cl.
H01M 50/403(2006.01)
H01M 50/491(2006.01)
H01M 50/489(2006.01)
H01M 50/449(2006.01)
H01M 50/417(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

锂二次电池用隔膜的制造方法、由其制造的锂二次电池用隔膜、和具有其的锂二次电池

(57)摘要

本公开内容提供了一种锂二次电池用隔膜的制造方法,所述方法包括:步骤(S1)准备浆料,所述浆料中粘合剂聚合物粒子和无机粒子分散在水性分散介质中;和步骤(S2)通过在具有多个孔的多孔聚烯烃聚合物基材的至少一个表面上施涂所述浆料并干燥,形成多孔涂层,其中所述多孔聚烯烃聚合物基材的厚度为9μm以下,所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为30nm以下,并且在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物粒子在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的残留量为0.5g/m^2以下。

CN 117426007 A

1.一种锂二次电池用隔膜的制造方法,所述方法包括:

(S1)准备浆料,所述浆料包含分散在水性分散介质中的粘合剂聚合物粒子和无机粒子;和

(S2)通过在具有多个孔的多孔聚烯烃聚合物基材的至少一个表面上施涂所述浆料并干燥,在所述至少一个表面上形成多孔涂层,其中

所述多孔聚烯烃聚合物基材的厚度为9μm以下,

所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为30nm以下,并且

在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.5g/m^2以下。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为27nm以下,并且

在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.45g/m^2以下。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为25nm以下,并且

在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.42g/m^2以下。

4.根据权利要求1所述的方法,其中所述浆料还包含非粒子状粘合剂聚合物。

5.根据权利要求4所述的方法,其中基于粘合剂聚合物的总重量,所述非粒子状粘合剂聚合物为10重量%以下。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所述粘合剂聚合物粒子的平均粒径在50至1000nm的范围内。

7.根据权利要求1所述的方法,其中所述粘合剂聚合物粒子由选自由聚氟乙烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、乙烯基类聚合物和橡胶类聚合物组成的组的一种以上聚合物制成。

8.一种锂二次电池用隔膜,所述隔膜包含:

具有多个孔的多孔聚烯烃聚合物基材;和

形成在所述多孔聚烯烃聚合物基材的至少一个表面上的多孔涂层,所述多孔涂层包含粘合剂聚合物和无机粒子,

其中所述多孔聚烯烃聚合物基材的厚度为9μm以下,

所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为30nm以下,

所述粘合剂聚合物包含粒子状粘合剂聚合物,并且

在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.5g/m^2以下。

9.根据权利要求8所述的隔膜,其中所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为27nm以下,并且

在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.45g/m^2以下。

10.根据权利要求8所述的隔膜,其中所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为25nm以下,并且

在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.42g/m^2以下。

11.根据权利要求8所述的隔膜,其中所述粘合剂聚合物还包含非粒子状粘合剂聚合物。

12.根据权利要求11所述的隔膜,其中所述非粒子状粘合剂聚合物是玻璃化转变温度Tg为0℃以下的丙烯酸类聚合物。

13.根据权利要求8所述的隔膜,其中基于粘合剂聚合物的总重量,所述非粒子状粘合剂聚合物为10重量%以下。

14.根据权利要求8所述的隔膜,其中所述粘合剂聚合物粒子的平均粒度在50至1000nm的范围内。

15.根据权利要求8所述的隔膜,其中所述粘合剂聚合物粒子由选自由聚氟乙烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、乙烯基类聚合物和橡胶类聚合物组成的组的一种以上聚合物制成。

16.根据权利要求8所述的隔膜,其中所述粘合剂聚合物粒子是玻璃化转变温度Tg为20℃以上的丙烯酸类聚合物。

17.一种锂二次电池,所述锂二次电池具有电极组件,所述电极组件包含正极、负极以及插置于所述正极和所述负极之间的隔膜,其中

所述隔膜是权利要求8至16中任一项所述的隔膜。

锂二次电池用隔膜的制造方法、由其制造的锂二次电池用隔膜、和具有其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本公开内容要求于2022年5月19日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2022-0061353号的申请日的权益,其全部内容都包括在本公开内容中。

[0002] 本公开内容涉及一种锂二次电池用隔膜的制造方法、由其制造的锂二次电池用隔膜、和具有其的锂二次电池,在所述制造方法中在多孔聚烯烃聚合物基材的表面上形成包含粘合剂聚合物和无机粒子的多孔涂层。

背景技术

[0003] 具有多个孔并且基于聚合物(例如聚烯烃)的多孔基材被用作锂二次电池用隔膜。

[0004] 为了提高这些多孔聚合物基材的耐热性能,开发了在聚合物基材表面上具有多孔涂层的隔膜,所述多孔涂层包含粘合剂聚合物和无机粒子。

[0005] 在上述锂离子电池用隔膜中,多孔聚合物基材的平均孔径可以根据应用进行调节。例如,电动车辆用锂离子电池中使用的隔膜的多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为40至80nm,并且所述隔膜通过以下方式制备:将无机粒子分散在其中粘合剂聚合物溶解在溶剂中而得的聚合物溶液中,以制备浆料,然后将该浆料涂布在所述多孔聚合物基材的表面上并干燥。

[0006] 然而,为了实现高能量密度,需要使隔膜变薄,但是当多孔聚合物基材的厚度降低至9μm以下时,存在所述隔膜的绝缘性降低的问题。为了解决该问题,将所述多孔聚合物基材的平均孔径控制为例如30nm以下会改善绝缘性能,但用于形成多孔涂层的粘合剂聚合物会渗透到孔中,进一步缩小作为锂离子通道的孔,并降低所述电池的寿命特性。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本公开内容的一个目的是提供一种锂二次电池用隔膜的制造方法,所述隔膜具有包含粘合剂聚合物和无机粒子的多孔涂层和薄膜型多孔聚合物基材,同时改善电池的寿命特性。

[0009] 本公开内容的另一个目的是提供一种具有上述特性的锂二次电池用隔膜和具有其的锂二次电池。

[0010] 显而易见的是,本公开内容的目的和优点可以通过权利要求中所述的手段或方法及其组合来实现。

[0011] 技术方案

[0012] 本公开内容的第一方面是一种锂二次电池用隔膜的制造方法,所述方法包括:(S1)准备浆料,所述浆料包含分散在水性分散介质中的粘合剂聚合物粒子和无机粒子;和

[0013] (S2)通过在具有多个孔的多孔聚烯烃聚合物基材的至少一个表面上施涂所述浆料并干燥,在所述至少一个表面上形成多孔涂层,其中

[0014] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的厚度为9μm以下,

[0015] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为30nm以下,并且

[0016] 在通过将3M思高(Scotch)胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.5g/m^2以下。

[0017] 本公开内容的第二方面提供了根据第一方面的锂二次电池用隔膜的制造方法,其中

[0018] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为27nm以下,并且

[0019] 在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.45g/m^2以下。

[0020] 本公开内容的第三方面提供了根据第一方面的锂二次电池用隔膜的制造方法,其中

[0021] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为25nm以下,并且

[0022] 在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.42g/m^2以下。

[0023] 本公开内容的第四方面提供了根据第一至第三方面中任一方面的锂二次电池用隔膜的制造方法,其中

[0024] 所述浆料还包含非粒子状粘合剂聚合物。

[0025] 本公开内容的第五方面提供了根据第四方面的锂二次电池用隔膜的制造方法,其中

[0026] 基于粘合剂聚合物的总重量,所述非粒子状粘合剂聚合物为10重量%以下。

[0027] 本公开内容的第六方面提供了根据第一至第五方面中任一方面的锂二次电池用隔膜的制造方法,其中

[0028] 所述粘合剂聚合物粒子的平均粒径在50至1000nm的范围内。

[0029] 本公开内容的第七方面提供了根据第一至第六方面中任一方面的锂二次电池用隔膜的制造方法,其中

[0030] 所述粘合剂聚合物粒子由选自由聚氟乙烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、乙烯基类聚合物和橡胶类聚合物组成的组的一种以上聚合物制成。

[0031] 本公开内容的第八方面提供了一种锂二次电池用隔膜,所述隔膜包含:

[0032] 具有多个孔的多孔聚烯烃聚合物基材,和

[0033] 形成在所述多孔聚烯烃聚合物基材的至少一个表面上的多孔涂层,所述多孔涂层包含粘合剂聚合物和无机粒子,

[0034] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的厚度为9μm以下,

[0035] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为30nm以下,

[0036] 所述粘合剂聚合物包含粒子状粘合剂聚合物,并且

[0037] 在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.5g/m^2以下。

[0038] 本公开内容的第九方面提供了根据第八方面的锂二次电池用隔膜,其中

[0039] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为27nm以下,

[0040] 在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂

聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.45g/m^2以下。

[0041] 本公开内容的第十方面提供了根据第八方面的锂二次电池用隔膜,其中

[0042] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为25nm以下,

[0043] 在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.42g/m^2以下。

[0044] 本公开内容的第十一方面提供了根据第八至第十方面中任一方面所述的锂二次电池用隔膜,其中

[0045] 所述粘合剂聚合物还包含非粒子状粘合剂聚合物。

[0046] 本公开内容的第十二方面提供了根据第十一方面的锂二次电池用隔膜,其中

[0047] 所述非粒子状粘合剂聚合物是Tg为0℃以下的丙烯酸类聚合物。

[0048] 本公开内容的第十三方面提供了根据第八至第十二方面中任一方面的锂二次电池用隔膜,其中

[0049] 基于粘合剂聚合物的总重量,所述非粒子状粘合剂聚合物为10重量%以下。

[0050] 本公开内容的第十四方面提供了根据第八至第十三方面中任一方面所述的锂二次电池用隔膜,其中

[0051] 所述粘合剂聚合物粒子的平均粒径在50至1000nm的范围内。

[0052] 本公开内容的第十五方面提供了根据第八至第十四方面中任一方面所述的锂二次电池用隔膜,其中

[0053] 所述粘合剂聚合物粒子由选自由聚氟乙烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、乙烯基类聚合物和橡胶类聚合物组成的组的一种以上聚合物制成。

[0054] 本公开内容的第十六方面提供了根据第八至第十五方面中任一方面所述的锂二次电池用隔膜,其中

[0055] 所述粘合剂聚合物粒子是Tg为20℃以上的丙烯酸类聚合物。

[0056] 本公开内容的第十七方面提供了锂二次电池,所述锂二次电池包含电极组件,所述电极组件包含正极、负极以及插置于所述正极和所述负极之间的隔膜,其中所述隔膜是根据第八至第十六方面中任一方面的隔膜。

[0057] 有益效果

[0058] 本公开内容是一种隔膜的制造方法,所述隔膜具有多孔聚合物基材、以及在其表面上的包含粘合剂聚合物和无机粒子的多孔涂层。具有小平均孔径的该薄膜型多孔聚烯烃聚合物基材能够实现高能量密度、同时提供良好的绝缘性,并且通过具有小平均孔径来改善孔堵塞现象,从而改善电池的寿命特性。

[0059] 因此,通过该制造方法制造的隔膜作为锂二次电池的隔膜非常有用。

具体实施方式

[0060] 在下文中,将详细描述本公开内容。在此之前,在本说明书和权利要求书中使用的术语或词语不应被解释为局限于常规或词典的含义,并且发明人应该适当理解术语的概念从而最好地描述其公开内容。基于其可以被定义的原则,其应解释为与本公开内容的技术思想一致的含义和概念。因此,由于本文中描述的实施方式中描述的构造仅是本公开内容的最优选实施方式,并且不代表本公开内容的全部技术思想,因此应该理解,在本申请时可

能存在可以代替它们的各种变体和变形。

[0061] 在整个说明书中,除非另有说明,否则当一个部分“包含”特定构成要素时,意味着可以进一步包含其它构成要素、而不是排除其它构成要素。

[0062] 在本说明书中,具有孔的特性意味着气态和/或液态流体可以通过其中包含多个孔并且孔之间互连的结构从物体的一侧流到另一侧。

[0063] 在本说明书中,所述隔膜具有包含多个孔的多孔特性,并且用作多孔离子传导性屏障,从而在阻断电化学装置中负极和正极之间的电接触的同时使离子通过。

[0064] 在下文中,将详细描述根据本公开内容的锂二次电池用隔膜的制造方法。

[0065] 本公开内容的锂二次电池用隔膜的制造方法包括:(S1)准备浆料,所述浆料包含分散在水性分散介质中的粘合剂聚合物粒子和无机粒子;和(S2)通过在具有多个孔的多孔聚烯烃聚合物基材的至少一个表面上施涂所述浆料并干燥,在所述至少一个表面上形成多孔涂层,其中

[0066] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的厚度为9μm以下,

[0067] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为30nm以下,并且

[0068] 在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.5g/m^2以下。

[0069] 在本公开内容中,众所周知,使用聚烯烃作为基础聚合物来制备多孔聚烯烃聚合物基材。聚烯烃类聚合物的实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚戊烯等,并且可以包含它们中的一种以上。从在适当温度下赋予闭孔功能的角度来看,基于此类聚烯烃制备的多孔的、即具有大量孔的聚合物基材是有利的。特别地,同时包含聚乙烯和聚丙烯作为聚烯烃能够同时改善例如改善闭孔性能和机械强度的性能。

[0070] 当制备聚合物基材时,除了上述聚烯烃类聚合物之外,还可以根据需要进一步混合其他聚合物成分,并且可以进一步包含填料粒子。可以出于压力屏障的目的引入填料粒子,以便相对于在层压工序中施加的高压,不过度减小所述隔膜基材的厚度、孔尺寸和孔隙率。填料粒子可以包含具有预定粒度的有机填料或无机填料,并且不限于特定成分,只要其具有大于或等于聚烯烃树脂的强度即可。

[0071] 在本公开内容中,所述多孔聚烯烃聚合物基材的厚度为9μm以下,并且所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为30nm以下。由于厚度为9μm以下的多孔聚烯烃聚合物基材是薄膜,因此可以实现具有高能量密度的锂二次电池,并且当平均孔径为30nm以下时,所述薄膜型聚合物基材的绝缘性得以良好确保。

[0072] 具体地,所述多孔聚烯烃聚合物基材的厚度可以为8μm以下、7μm以下、6μm以下或5μm以下。然而,所述聚烯烃聚合物基材的厚度可以为4μm以上,以确保隔膜的绝缘性。优选地,所述聚烯烃聚合物基材的厚度可以为至少4μm且不大于8μm。更优选地,它可以是7μm以上且8μm以下。

[0073] 具体地,所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为29nm以下、28nm以下、27nm以下、26nm以下、25nm以下、24nm以下、23nm以下、22nm以下或21nm以下。然而,为了确保锂离子移动的路径,所述孔的平均孔径可以是20nm以上。更优选地,所述平均孔径可以是至少20nm并且不大于25nm。

[0074] 所述平均孔径可以由使用毛细管流动孔径分析法测量的孔尺寸分布来计算。例

如,首先,在用润湿剂(例如Galwick溶液)润湿待测量的隔膜之后,将所述基材一侧上的空气压力逐渐增加。此时,当施加的空气压力大于存在于所述孔中的润湿剂的毛细管引力时,堵塞所述孔的润湿剂被推出,并且通过推出时的压力和流速来测量孔尺寸和分布,并且可以由此确定平均孔径(孔尺寸)。

[0075] 上述多孔聚烯烃聚合物基材可以如下制备,但不限于此。

[0076] 在本公开内容的一个实施方式中,所述多孔聚烯烃聚合物基材可以通过一种方法(干法)制备,其中将聚烯烃聚合物熔融挤出,成形为片,然后拉伸以在作为聚合物结晶部分的片晶(lamellae)之间产生微裂纹,从而形成微孔。或者,可以通过以下方式制备聚合物膜构件:在高温下将聚合物材料与稀释剂捏合以形成单相,在冷却工序中使所述聚合物材料与增塑剂发生相分离,然后提取所述增塑剂以形成孔(湿法)。此时,可以通过拉伸温度和MD/TD拉伸比来控制孔尺寸。

[0077] 当添加填料时,所述填料粒子的尺寸可以为0.001μm至小于100μm。优选地,所述填料粒子可以具有0.01至0.1μm的粒度,并且可以考虑隔膜基材在层压工序之后的目标厚度而在上述范围内适当地调节粒度。

[0078] 根据本公开内容的制造方法,准备包含分散在水性分散介质中的粘合剂聚合物粒子和无机粒子的浆料可以如下进行(步骤S1)。

[0079] 对于构成所述多孔涂层骨架的无机粒子没有特别限制,只要它们是电化学稳定的即可。例如,能够在本公开内容中使用的无机粒子没有特别限制,只要在所应用的电池的工作电压范围内(例如,基于Li/Li^+为0至5V)不发生氧化和/或还原反应即可。

[0080] 上述无机粒子的实例包括介电常数为1以上、优选10以上的高介电常数无机粒子,具有压电性的无机粒子,具有锂离子传递能力的无机粒子等。

[0081] 换句话说,所述无机粒子包括但不限于$SrTiO_3$、SnO_2、CeO_2、MgO、NiO、CaO、ZnO、ZrO_2、Y_2O_3、Al_2O_3、AlOOH、$Al(OH)_3$、TiO_2、SiC等,它们可以一种以上混合使用。

[0082] 此外,压电性无机粒子是指在常压下是绝缘体、但在施加特定压力时由于内部结构变化而具有导电性能的材料。这些压电性无机粒子具有100以上的高介电常数值。此外,当施加特定压力并拉伸或压缩时,会产生电荷。由于一侧带正电,另一侧带负电,因此在两侧之间产生电位差。在使用这种压电性无机粒子的情况下,当两个电极由于诸如局部挤压或钉子(nail)的外部冲击而发生内部短路时,所述无机粒子的压电性导致粒子内电位差的发生,这导致两个电极之间的电子移动,即微小电流的流过,从而使电池的电压缓慢降低并改善安全性。具有压电性的无机粒子的实例可包括$BaTiO_3$、$Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT)、$Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$(PLZT)、$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$(PMN-PT)、二氧化铪($HfO_2$)或其混合物,但不限于此。

[0083] 具有锂离子传递能力的无机粒子是指包含锂元素但不储存锂、且具有移动锂离子的功能的无机粒子。具有锂离子传递能力的无机粒子由于存在于粒子结构内部的一种缺陷而能够传递和移动锂离子,因此改善了电池中的锂离子传导性,从而改善了电池性能。具有锂离子传输能力的无机粒子的实例包括磷酸锂(Li_3PO_4)、磷酸钛锂($Li_xTi_y(PO_4)_3$,$0<x<2$,$0<y<3$)、磷酸铝钛锂($(Li_xAl_yTi_z)(PO_4)_3$,$0<x<2$,$0<y<1$,$0<z<3$)、$(LiAlTiP)_xO_y$类玻璃($0<x<4$,$0<y<13$)例如$14Li_2O$-$9Al_2O_3$-$38TiO_2$-$39P_2O_5$、钛酸镧锂($Li_xLa_yTiO_3$,$0<x<2$,$0<y<3$)、硫代磷酸锗锂($Li_xGe_yP_zS_w$,$0<x<4$,$0<y<1$,$0<z<1$,$0<w<5$)例如$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$等、氮化锂($Li_xN_y$,$0<x<4$,$0<y<2$)例如$Li_3N$、$SiS_2$类玻璃($Li_xSi_yS_z$,$0<x<3$,$0<y<2$,$0<z<4$)例如$Li_3PO_4$-$Li_2S$-$SiS_2$、$P_2S_5$

类玻璃($Li_xP_yS_z$,0<x<3,0<y<3,0<z<7)、例如LiI-Li_2S-P_2S_5等、或其混合物,但不限于此。

[0084] 所述无机粒子的粒度不受限制,但优选在0.001μm至10μm的范围内,以形成厚度均匀且孔隙率适当的多孔涂层。所述多孔涂层的孔尺寸可以通过调节所用的无机粒子的粒度、粘合剂聚合物粒子的混合量以及任选包含的溶解在水性分散介质中的非粒子状粘合剂聚合物的含量来控制。

[0085] 分散在浆料中的所述粘合剂聚合物粒子在连接和固定所述无机粒子的同时提供多孔涂层对聚烯烃聚合物基材和电极的粘附性。由于所述粘合剂聚合物粒子不溶解在水性分散介质中,因此当添加至所述浆料中时保持其粒子状,该形状通常为圆形粒子,但不限于此。在本公开内容中,"粒子"是指不溶于所述浆料中的分散介质并在20℃以下的温度下保持粒子状的粒子。优选在30℃以下的温度下、更优选在35℃以下的温度下保持粒子状。

[0086] 这些粘合剂聚合物粒子即使在组装成电池之后也保持其粒子状,并且几乎不渗透到所述多孔聚烯烃聚合物基材的孔中,有助于改善由所述聚烯烃聚合物基材的小平均孔径引起的孔堵塞现象。在这方面,可以使用平均粒度为50至1000nm的粘合剂聚合物粒子,但不限于此。

[0087] 所述粘合剂聚合物粒子可以不受限制地使用,只要它们能够赋予电极粘附性即可,例如,可以使用包含选自由聚氟乙烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、乙烯基类聚合物和橡胶类聚合物组成的组中的一种以上聚合物的聚合物粒子。

[0088] 作为所述聚氟乙烯类聚合物,可例示聚偏二氟乙烯或其共聚物,并且作为所述橡胶类聚合物粒子,可例示苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶等,并且作为所述丙烯酸类聚合物粒子,可提及丙烯酸丁酯和丙烯酸乙基己酯的共聚物、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙基己酯的共聚物等。

[0089] 除此之外,可例示聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚氰基丙烯酸酯、偏二氟乙烯-六氟丙烯的共聚物等,但不限于此。

[0090] 特别地,Tg为20℃以上的丙烯酸类聚合物可用作所述粘合剂聚合物粒子。更具体地,可以使用Tg为30℃以上的丙烯酸类聚合物,甚至更具体地,可以使用Tg为35℃以上的丙烯酸类共聚物。特别地,可以使用Tg为20℃至100℃的丙烯酸类聚合物,更特别地,可以使用Tg为30℃至60℃的丙烯酸酸类聚合物,甚至更特别地,可以使用Tg为35℃至50℃的丙烯酸类聚合物。

[0091] 所述水性分散介质是诸如水或醇的亲水性液体,并且是不溶解所述无机粒子和所述粘合剂聚合物粒子的分散介质。所述浆料是通过在水性分散介质中将粘合剂聚合物粒子和无机粒子添加、混合和分散来制备的。

[0092] 根据需要,可以在所述浆料中进一步添加分散剂。

[0093] 此外,除了含有粘合剂聚合物粒子、即粒子状粘合剂聚合物之外,所述浆料还可以包含非粒子状粘合剂聚合物。在本说明书中,"非粒子状"是指如下状态,其中可溶于水性浆料中的水性分散介质中,或者是不溶于水性分散介质中但随着温度而会失去其粒子状,例如在18℃以上的温度下转化为膜。非粒子状优选在15℃以上的温度下、更优选在10℃以上的温度下失去其粒子状。

[0094] 溶解在所述水性分散介质中的非粒子状粘合剂聚合物的实例包括聚乙烯醇、羧甲基纤维素等,但不限于此。不溶解在水性分散介质中但在预定温度下失去其粒子状的非粒

子状粘合剂聚合物包括但不限于Tg为0℃以下的丙烯酸类聚合物。不溶解在水性分散介质中但在预定温度下失去粒子状的非粒子状粘合剂聚合物在最终形成的多孔涂层中具有非粒子状。

[0095] 基于粘合剂聚合物的总重量,所述非粒子状粘合剂聚合物的含量可以是10重量%以下。具体地,基于所述浆料中的粘合剂聚合物的总重量,所述非粒子状粘合剂聚合物的含量可以包括9重量%以下、8重量%以下、7重量%以下、6重量%以下、或5重量%以下。当所述非粒子状粘合剂聚合物的含量超过10重量%时,可能发生孔堵塞。

[0096] 所述浆料中的无机粒子和粘合剂聚合物粒子的混合比(重量比)例如为50:50至99:1,更具体地60:40至99:1,但不限于此。

[0097] 将制备的浆料涂布在所述多孔聚烯烃聚合物基材的至少一面上并干燥,以形成多孔涂层(步骤S2)。对于在所述聚合物基材上涂布浆料的工序,可以使用常规的涂布方法。特别地,优选通过浸涂、模涂、辊涂、逗号涂布或其组合来施涂。此外,所述干燥方法适当地设定温度和时间条件,以将所述多孔涂层中表面缺陷的发生最小化。所述干燥可以通过干燥辅助装置例如干燥炉或热空气在适当范围内进行。

[0098] 在本公开内容的制造方法中,形成所述多孔涂层,使得在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离多孔涂层之后,粘合剂聚合物在多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.5g/m^2以下。

[0099] 当在上述剥离条件下剥离后残留在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的粘合剂聚合物成分的量超过0.5g/m^2时,由于因具有小的平均孔径而引起的孔堵塞现象,导致电池的寿命特性降低。在此方面,更具体地,所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为27nm以下,并且在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.45g/m^2以下,并且更具体地,所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为25nm以下,并且在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.42g/m^2以下。

[0100] 通过上述方法制备的锂二次电池用隔膜包含

[0101] 具有多个孔的多孔聚烯烃聚合物基材;和

[0102] 多孔涂层,形成在所述多孔聚烯烃聚合物基材的至少一个表面上,并且包含粘合剂聚合物和无机粒子,

[0103] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的厚度为9μm以下,

[0104] 所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为30nm以下,

[0105] 所述粘合剂聚合物包含粒子状粘合剂聚合物,并且

[0106] 在所述多孔涂层中,在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.5g/m^2以下。

[0107] 更具体地,所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为27nm以下,并且在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.45g/m^2以下,更具体地,所述多孔聚烯烃聚合物基材的平均孔径为25nm以下,并且在通过将3M思高胶带附着和脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后,所述粘合剂聚合物在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的存在量为0.42g/m^2以下。

[0108] 如上所述,基于粘合剂聚合物的总重量,所述非粒子状粘合剂聚合物的量可以是10重量%以下。此外,所述粘合剂聚合物粒子可以具有50至1000nm的平均粒径。所述粘合剂聚合物粒子可以由选自由聚氟乙烯类聚合物、丙烯酸类聚合物、乙烯基类聚合物和橡胶类聚合物组成的组的一种以上聚合物制成。所述粘合剂聚合物粒子可以是Tg为20℃以上的丙烯酸类聚合物。

[0109] 在本公开内容的一个实施方式中,多孔涂层、即耐热层的孔隙率可以为30体积%至70体积%。此外,以单面涂层为基准,所述多孔涂层的厚度可以为0.5至3μm,但不限于此。

[0110] 上述的锂二次电池用隔膜插置于正极和负极之间,通过与正极和负极一起形成电极组件而制造成锂二次电池。也就是说,通过上述方法制造的锂二次电池用隔膜插置于负极和正极之间,并且通过其中施加热和/或压力以将隔膜结合的层压工序而制造为电极组件。在本公开内容的一个实施方式中,所述层压工序可以通过包含一对压力辊的辊压装置来实施。也就是说,负极、隔膜和正极依次堆叠并放置在压力辊之间,以实现层间结合。在这种情况下,可以通过热加压方法来实施层压工序。

[0111] 所述正极包含正极集电器和在所述集电器的至少一个表面上的正极活性材料层,所述正极活性材料层包含正极活性材料、导电材料和粘合剂树脂。所述正极活性材料可以包含以下中的一种或两种以上的混合物:层状化合物诸如锂锰氧化物($LiMn_2O_4$、$LiMnO_2$等)、锂钴氧化物($LiCoO_2$)、锂镍氧化物($LiNiO_2$),或用一种以上过渡金属置换的化合物;式$Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$(其中x为0至0.33)、$LiMnO_3$、$LiMn_2O_3$、$LiMnO_2$等的锂锰氧化物;锂铜氧化物(Li_2CuO_2);钒氧化物,例如LiV_3O_8、LiV_3O_4、V_2O_5和$Cu_2V_2O_7$;由式$LiNi_{1-x}MxO_2$(其中M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B或Ga,并且x=0.01至0.3)表示的Ni位点型锂镍氧化物;由式$LiMn_{1-x}M_xO_2$(其中M=Co、Ni、Fe、Cr、Zn或Ta,并且x=0.01至0.1)或$Li_2Mn_3MO_8$(其中M=Fe、Co、Ni、Cu或Zn)表示的锂锰复合氧化物;$LiMn_2O_4$,其中式中的一部分Li被碱土金属离子置换;二硫化物化合物;$Fe_2(MoO_4)_3$。

[0112] 所述负极包含负极集电器和在所述集电器的至少一个表面上的负极活性材料层,所述负极活性材料层包含负极活性材料、导电材料和粘合剂树脂。所述负极可以包含选自由以下组成的组中的至少一种或两种以上的混合物作为负极活性材料:碳,例如锂金属氧化物、难石墨化碳和石墨类碳;金属复合氧化物,例如$Li_xFe_2O_3$($0\leqslant x\leqslant 1$)、Li_xWO_2($0\leqslant x\leqslant 1$)、$Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$(Me:Mn、Fe、Pb、Ge;Me':Al,B,P,Si,元素周期表第1、2和3族元素,卤素;$0<x\leqslant 1$;$1\leqslant y\leqslant 3$;$1\leqslant z\leqslant 8$);锂金属;锂合金;硅类合金;锡类合金;金属氧化物,例如SnO、SnO_2、PbO、PbO_2、Pb_2O_3、Pb_3O_4、Sb_2O_3、Sb_2O_4、Sb_2O_5、GeO、GeO_2、Bi_2O_3、Bi_2O_4和Bi_2O_5;导电聚合物,例如聚乙炔;Li-Co-Ni类材料;钛氧化物。

[0113] 所述导电材料可以包含例如选自由石墨、炭黑、碳纤维或金属纤维、金属粉末、导电晶须、导电金属氧化物、碳纳米管、活性炭和聚亚苯基衍生物组成的组中的任一种,或者两种以上导电材料的混合物。更具体地,所述导电材料可以是选自由天然石墨、人造石墨、super-p、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑、丹卡黑、铝粉、镍粉、氧化锌、钛酸钾和钛氧化物组成的组中的一种,或者这些导电材料中的两种以上的混合物。

[0114] 对于所述集电器没有特别限制,只要所述集电器具有高导电性而不在电池中引起化学变化即可,并且例如可以使用不锈钢,铜,铝,镍,钛,煅烧碳,或者用碳、镍、钛、银等表面处理过的铝或不锈钢材料。

[0115] 作为粘合剂树脂,可以使用本领域中常用于电极的聚合物。此类粘合剂树脂的非限制性实例包括聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙基已酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯腈、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯基酯、聚乙烯-共-乙酸乙烯基酯、聚环氧乙烷、聚芳酯、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰乙基普鲁兰多糖、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、普鲁兰多糖和羧甲基纤维素等,但不限于此。

[0116] 如上准备的电极组件可以安装在合适的壳中,并且其中可以注入电解质以制造电池。

[0117] 所述电解液包含具有与A^+B^-相同结构的盐,其中A^+包含由碱金属阳离子例如Li^+、Na^+、K^+或其组合形成的离子,且B^-包含由阴离子例如PF_6^-、BF_4^-、Cl^-、Br^-、I^-、ClO_4^-、AsF_6^-、$CH_3CO_2^-$、$CF_3SO_3^-$、$N(CF_3SO_2)_2^-$、$C(CF_2SO_2)_3^-$或其组合形成的离子。在所述电解液中,所述盐可以溶解或离解在有机溶剂中,所述有机溶剂由碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、二甲基亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、碳酸乙甲酯(EMC)、伽马-丁内酯(γ-丁内酯)或其组合组成,但不限于此。

[0118] 可以提供含有包含所述电极组件的电池作为单元单体(unit cell)的电池模块、包含所述电池模块的电池组以及包含所述电池组作为电源的装置。所述装置的具体实例包括:由电池电动机驱动的电动工具;电动车辆,包括电动车辆(EV)、混合动力电动车辆(HEV)、插电式混合动力电动车辆(PHEV)等;电动两轮车辆,包括电动自行车(E-自行车)和电动滑板车(E-滑板车);电动高尔夫球车;以及电力存储系统,但不限于此。

[0119] 在下文中,将给出实施例来详细描述本公开内容。然而,根据本公开内容的实施方式可以以各种其它形式进行修改,并且本公开内容的范围不应被解释为限于以下描述的实施方式。提供本公开内容的实施方式是为了向本领域普通技术人员更完整地解释本公开内容。

[0120] 实施例1

[0121] 作为多孔聚烯烃聚合物基材,使用了东丽公司的孔隙率为45%的湿式聚乙烯隔膜(厚度为8μm)。

[0122] 所述聚乙烯隔膜的孔隙率为45%,平均孔径为25μm,穿刺强度为250gf。

[0123] 另一方面,浆料如下准备。

[0124] 将Al_2O_3(住友公司,D50 500nm)20g、聚丙烯酸分散剂溶液(42%固体)0.89g和用于分散的0.5mm珠子20g添加至其中水和乙醇以95:5的比例混合而得的分散介质30.5g中,并用油漆摇动器搅拌2小时以制备无机粒子分散液。然后将作为粘合剂成分的以41重量%分散在水中的作为甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙基已酯的共聚物的粒子状粘合剂聚合物(粒径350nm,Tg 40℃)10.9g和表面活性剂(FC4430,3M公司,90%固体)0.17g添加到该无机粒子分散液中,并摇动以制备涂覆浆料(浆料固体中无机材料:粘合剂聚合物粒子+添加剂的比例=80:20)。

[0125] 将所述涂覆浆料用200目过滤,并使用棒涂机涂布在聚乙烯多孔膜的一面上,并在干燥器中干燥。在相同的条件下再次涂布膜的另一面以制备双面涂布的隔膜。以所述双面涂层的总厚度为基准,所述涂层厚度控制在5μm。

[0126] 实施例2

[0127] 以与实施例1相同的方式制备无机粒子分散液,不同之处在于加入作为粘合剂成分的以41重量%分散在水中的作为甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙基己酯的共聚物的粒子状粘合剂聚合物(粒径350nm,Tg 40℃)10g和以40重量%分散在水中的丙烯酸类树脂(Toyochem公司,CSB130,粒径150nm,Tg-30℃)0.94g。

[0128] 比较例1

[0129] 将Al_2O_3(住友公司,D50 500nm)20g、氰乙基PVA 0.38g和用于分散的0.5mm珠子20g加入到丙酮90g中,并在油漆摇动器中搅拌2小时以制备无机粒子分散液。随后,将以10重量%的浓度溶解在丙酮中的PVDF-HFP(分子量400,000,HFP 8重量%)30.75g和PVDF-HFP(分子量500,000,HFP 15重量%)15.5g分别加入到该无机粒子分散液中,并用油漆摇动器搅拌2小时以制备涂覆浆料(浆料固体中无机材料:粘合剂成分+添加剂的比例=80:20)。

[0130] 将所述涂覆浆料以200目过滤,然后在23℃、RH45%下浸涂,以涂布所述聚乙烯多孔膜(与实施例1中所采用的相同)的两面,并用干燥器干燥。以所述双面涂层的总厚度为基准,所述涂层厚度控制在5μm。

[0131] 比较例2

[0132] 以与比较例1相同的方式制备湿式聚乙烯隔膜,不同之处在于使用平均孔径为40nm、厚度为8μm的隔膜。

[0133] 比较例3

[0134] 以与比较例1相同的方式制备湿式聚乙烯隔膜,不同之处在于使用平均孔径为40nm、厚度为9μm的隔膜。

[0135] 比较例4

[0136] 以与实施例1相同的方式制备湿式聚乙烯隔膜,不同之处在于使用平均孔径为40nm、厚度为8μm的隔膜。

[0137] 比较例5

[0138] 以与实施例1相同的方式制备湿式聚乙烯隔膜,不同之处在于,使用平均孔径为40nm、厚度为8μm的隔膜作为隔膜,并且添加作为粘合剂成分的以41重量%分散在水中的作为甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙基己酯的共聚物的粒子状粘合剂聚合物(粒径350nm,Tg 40℃)9.09g和以40重量%分散在水中的丙烯酸类树脂(Toyochem公司,CSB130,粒径150nm,Tg-30℃)1.88g。

[0139] [平均孔径的测量]

[0140] 根据使用毛细管流动孔径分析法(CFP法)的孔尺寸分布,测量平均孔径。

[0141] [在通过用3M思高胶带附着所述多孔涂层然后脱除三次的方法剥离所述多孔涂层之后、所述粘合剂聚合物成分在所述多孔聚烯烃聚合物基材中的残留量的测量]

[0142] 将实施例和比较例的涂覆后的多孔隔膜切割成8cm×8cm,并用胶带将5mm的边缘部分固定到玻璃板上,以防止隔膜上出现褶皱。之后,使用3M胶带(810D)附着多片以覆盖多孔涂层的整个表面,保持5秒,然后剥离所述胶带。使用3M胶带将涂层再剥离两次后(总共3次),将一侧涂层被剥离的隔膜切割成7cm x 7cm的片。随后,将隔膜在玻璃板上翻转以暴露该剥离侧的相反侧上的涂层,并且用胶带固定5mm的边缘。再次,使用3M胶带(810D)将所述涂层剥离三次。最后,将两侧除去涂层的所述隔膜切成5cm×5cm的小片并称重。将用于涂层

的相同基材切成5cm×5cm,并通过与按重量测量的值进行比较来计算每平方米的粘合剂含量。

[0143] [压缩后的介电击穿电压的测量]

[0144] 将切割成10x10cm的脱模PET膜层压在切割成5x5cm的隔膜的上部和下部。此时,使脱模PET膜的脱模表面与所述隔膜接触。通过在70℃的温度和5MPa的压力下将与PET膜层压的隔膜热压10秒来制备压缩隔膜样品。

[0145] 将该准备的涂覆隔膜样品放置在铝夹具(上夹具直径30mm,下夹具50x 100mm)之间,并用耐压测试仪(Hi-pot tester)测量发生故障条件(>0.5mA,3秒)时的电压。此时,将测量条件设置为DC,电流0.5mA,升压100V/秒(直至3kV)。

[0146] [25℃、1C/1C、200次循环后容量保持率的测量]

[0147] 正极的制备

[0148] 通过将正极活性材料($LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$)、导电材料(炭黑)、分散剂和粘合剂树脂(PVDF-HFP和PVDF的混合物)以97.5:0.7:0.14:1.66的重量比与水混合,准备除水以外的浓度为50重量%的正极活性材料层用浆料。接下来,将所述浆料施涂在铝薄膜(厚度:10μm)的表面上并干燥以制备具有正极活性材料层(厚度:120μm)的正极。

[0149] 负极的制备

[0150] 通过将石墨(天然石墨和人造石墨的共混物)、导电材料(炭黑)、分散剂和粘合剂树脂(PVDF-HFP和PVDF的混合物)以97.5:0.7:0.14:1.66的重量比与水混合,准备除水以外的浓度为50重量%的负极活性材料层用浆料。接下来,将所述浆料涂布在铜薄膜(厚度:10μm)的表面上并干燥以制备具有负极活性材料层(厚度:120μm)的负极。

[0151] 层压工序

[0152] 通过在制备的负极和正极之间层叠实施例和比较例的隔膜并进行层压工序来获得电极组件。所述层压工序为使用热压机在70℃、5.2MPa下进行10秒。

[0153] 电解质注入

[0154] 由根据层压工序制备的电极组件制造单电池(mono cell),并且将其中1M $LiPF_6$溶解在碳酸亚乙酯/碳酸乙甲酯=3:7(体积比)中而得的电解液注入到该单电池中以制造锂二次电池。

[0155] 对于通过上述方法制备的电池,在25℃下分别在2.5至4.25V的范围内以1C的倍率重复充电和放电,并且通过计算得出200次循环后的放电容量比。

[0156] 表1

[0157]

	聚烯烃聚合物基材厚度(μm)	基材的平均孔径(nm)	压缩后的介电击穿电压(kV)	3M胶带剥离3次后的剩余粘合剂量(g/m^2)	容量保持率(%)	备注
实施例1	8	25	1.83	0.12	90	
实施例2	8	25	1.87	0.42	86	
比较例1	8	25	1.69	1.12	68	寿命较差
比较例2	8	40	1.42	1.25	79	绝缘性较差
比较例3	9	40	1.81	1.47	86	厚聚合物基材(薄膜化X)
比较例4	8	40	1.35	0.72	87	绝缘性较差
比较例5	8	40	1.29	1.02	65	绝缘性较差，寿命较差