



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106910860 B

(45)授权公告日 2020.11.06

(21)申请号 201710194090.6

H01M 2/14(2006.01)

(22)申请日 2017.03.28

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 101861667 A, 2010.10.13

申请公布号 CN 106910860 A

US 2013040183 A1, 2013.02.14

(43)申请公布日 2017.06.30

审查员 高静静

(73)专利权人 欣旺达电子股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市宝安区石岩街
道石龙社区颐和路2号综合楼1楼、2楼
A-B区、2楼D区-9楼

(72)发明人 李国龙 褚春波 张耀 王明旺

(74)专利代理机构 深圳市明日今典知识产权代

理事务所(普通合伙) 44343

代理人 王杰辉

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

锂电池隔膜涂层、隔膜及隔膜制备方法

(57)摘要

本发明揭示了一种锂电池隔膜涂层、隔膜及隔膜制备方法,锂电池隔膜涂层包括锂钛化合物粉体及粘合剂,所述锂钛化合物包括 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的一种或多种,其中, $0 \leq x \leq 3$ 。本发明提出的锂电池隔膜涂层,可以同时提高隔膜穿刺强度和电芯补锂,且工艺简单易操作;与现有其他涂层相比, $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是一种具有一定的电子传导率且离子传导率很高的物质,可以提升电解质的离子传导率,改善电芯的电性能;在过充的情况下 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可以储存部分Li离子,可以有效防止富余锂析出,可以改善电芯过充性能;与现有的补锂技术相比,操作更为简便,安全性大大提高。

1. 一种锂电池隔膜涂层, 其特征在于, 包括锂钛化合物粉体、粘合剂和掺杂物, 所述锂钛化合物包括 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的一种或多种, 其中, $0 < x \leq 3$; 所述锂钛化合物粉体的粒径为 $0.1\mu\text{m}$ – $5\mu\text{m}$; 所述掺杂物为碳粉和/或半导体粉体。

2. 根据权利要求1所述的锂电池隔膜涂层, 其特征在于, 所述锂钛化合物粉体与粘合剂的质量比为4:1~99:1。

3. 根据权利要求1所述的锂电池隔膜涂层, 其特征在于, 所述 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

4. 根据权利要求1所述的锂电池隔膜涂层, 其特征在于, 所述锂钛化合物粉体的粒径为 $1\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1所述的锂电池隔膜涂层, 其特征在于, 所述锂电池隔膜涂层厚度为 $1\sim 6\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1所述的锂电池隔膜涂层, 其特征在于, 所述掺杂物含量为0.05%~2%。

7. 一种锂电池隔膜, 其特征在于, 包括隔膜基材和权利要求1-6任意一项所述的锂电池隔膜涂层。

8. 根据权利要求7所述的锂电池隔膜, 其特征在于, 所述隔膜基材为PE、PP、PP/PE/PP或聚亚酰胺。

9. 权利要求7或8所述的锂电池隔膜的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

将所述锂钛化合物粉体分散于溶剂中, 加入粘结剂, 并搅拌均匀, 得到混合物, 所述溶剂为水或有机溶剂, 所述有机溶剂包括NMP;

将所述混合物涂覆于隔膜基材上, 并烘干。

锂电池隔膜涂层、隔膜及隔膜制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到锂电池技术领域,特别是涉及到一种锂电池隔膜涂层、隔膜及隔膜制备方法。

背景技术

[0002] 现有的锂电池主要由正极材料、负极材料、隔膜和电解液等构成。而其中的隔膜是锂电池核心关键材料之一。在锂离子电池中,隔膜主要起到防止正、负极接触并允许离子传导的作用。

[0003] 目前,现有的商品化的锂离子电池中采用的主要是具有微孔结构的聚烯烃类隔膜材料,如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)的单层或多层膜。聚烯烃隔膜在高温条件下表现出较大的热收缩,由于电池内部的热积聚,聚烯烃隔膜易发生变形而使正负极直接接触,从而引发短路造成热失控。尤其是对于锂离子动力电池而言,电池在大倍率充放电过程中,产生大量的热量,使电池温度急剧增加。

[0004] 同时,对于负极片来说,在电池的首次充电过程中都会由于固体电解质膜(SEI膜)的形成而消耗部分锂,由此而造成正极材料锂的损失,从而降低了电池的容量,造成首次效率的降低。这在以合金材料(如硅合金和锡合金等)为活性物质的负极片中表现得尤为明显。

[0005] 对于第一个问题,陶瓷隔膜优异的耐温性和高安全性使其成为取代传统聚烯烃隔膜的主要选择之一。陶瓷隔膜是在现有的聚烯烃微孔膜基材的表面上,单面或双面涂布一层均匀的、由陶瓷微颗粒等构成的保护层,形成多孔性的安全性功能隔膜。在保证聚烯烃微孔隔膜原有基本特性的基础上,赋予隔膜高耐热功能,降低隔膜的热收缩性,从而更有效地减少锂离子电池内部短路,防止因电池内部短路而引起的电池热失控。如公开号CN103035866A公开在隔膜材料基材表面涂布有保护层,所述保护层的主要成分为以无机物为核、丙烯酸酯基聚合物为壳的核壳结构复合物。该核壳结构复合物的核选自三氧化二铝、二氧化钛、二氧化硅、二氧化锆、二氧化锡、氧化镁、氧化锌、硫酸钡、氮化硼、氮化铝、氮化镁中的一种或几种。然而,陶瓷粉体的离子传导率低,从而导致电池的高倍率充放电容量低。

[0006] 对于第二个问题,已有一些专利文献报道了一些解决方法。例如公开号为CN1290209C的中国专利申请提到将锂金属、负极材料和非水液体混合形成浆料,将浆料涂覆到集流体上,然后干燥浆液,辊压后灌注电解液,使锂粉扩散进入活性材料内部。申请号为JP1996027910的日本专利申请采用将金属锂片覆盖在负极片表面,然后卷绕制成电池,然后灌注电解液的方法制备锂离子电池。该方法虽然也能起到补锂的作用,然而负极片能够吸收的锂的量远远小于金属锂片提供的锂,因此会造成嵌锂的不均匀,并导致极片的变形,而且后续循环中也容易出现析锂。

[0007] 另外,申请号为JP2005038720的日本专利申请则提到采用真空蒸镀的方法在负极片表面蒸发成一层金属锂层,虽然蒸镀的锂层的厚度比金属锂片要薄,然而该过程中金属锂层的厚度较难控制,而且整个过程必须在真空环境下,蒸发效率也较低,后续极片的转移

处理也较复杂,成本较高。

[0008] 对于同时提高隔膜穿刺强度,又能补锂,目前尚无解决方案可行。

发明内容

[0009] 本发明的主要目的为提供一种锂电池隔膜涂层、隔膜及隔膜制备方法,能在提高隔膜穿刺强度的同时,为负极补锂。

[0010] 本发明提出一种锂电池隔膜涂层,包括锂钛化合物粉体及粘合剂,所述锂钛化合物包括 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的一种或多种,其中, $0 \leq x \leq 3$ 。

[0011] 优选地,所述锂钛化合物粉体与粘合剂的质量比为4:1~99:1。

[0012] 优选地,所述 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

[0013] 优选地,所述锂钛化合物粉体的粒径为0.1 μm ~5 μm 。

[0014] 优选地,所述锂钛化合物粉体的粒径为1 μm 。

[0015] 优选地,所述粘合剂为PVDF。

[0016] 优选地,所述锂电池隔膜涂层厚度为1~6 μm 。

[0017] 优选地,还包括掺杂物,所述掺杂物为碳粉和/或半导体粉体,其含量为0.05%~2%。

[0018] 本发明还提出了一种锂电池隔膜,包括隔膜基材和上述任意一项的锂电池隔膜涂层。

[0019] 优选地,所述隔膜基材为PE、PP、PP/PE/PP或聚亚酰胺。

[0020] 本发明还提出了上述任意一项所述的锂电池隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0021] 将所述锂钛化合物粉体分散于溶剂中,加入粘结剂,并搅拌均匀,得到混合物,所述溶剂为水或有机溶剂,所述有机溶剂包括NMP;

[0022] 将所述混合物涂覆于隔膜基材上,并烘干。

[0023] 本发明提出的锂电池隔膜涂层、隔膜及隔膜制备方法,形成的隔膜涂层可提高隔膜的穿刺强度的同时,为电芯补锂;与现有其他涂层相比, $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有一定的电子传导率且离子传导率高,可以提升电解质的离子传导率,改善电芯的电性能;在过充的情况下, $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可以储存部分Li离子,可以有效防止富余锂析出,可以改善电芯过充性能;制备隔膜涂层的工艺简单易操作;与现有的补锂技术相比,操作更为简便,安全性大大提高。

具体实施方式

[0024] 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。

[0025] 本发明提出一种锂电池隔膜涂层,包括锂钛化合物粉体及粘合剂,所述锂钛化合物包括 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的一种或多种,其中, $0 \leq x \leq 3$ 。

[0026] 本发明实施例中的钛锂化合物粉体,是指钛酸锂或磷酸钛锂。

[0027] 磷酸钛锂具有良好的电化学性能,可用作固态电解质和锂离子电池电极材料,还可用作水系锂离子电池负极。磷酸钛锂电子传导率较差。

[0028] 以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为代表的 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是一类由金属锂和低电位过渡金属钛的复合氧化物,可被描述成尖晶石固溶体。当 $0 < x \leq 3$ 时,其为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的插锂化合物。

[0029] $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的空间点群为Fd3m空间群,晶胞参数a为0.836nm,为不导电的白色晶体,

在空气中可以稳定存在。结构类似于反尖晶石:在一个晶胞中,32个氧负离子 O^{2-} 按立方密堆积排列,占总数3/4的锂离子 Li^+ 被四个氧离子紧邻作正四面体配体嵌入空隙,其余的锂离子和所有钛离子 Ti^{4+} (原子数目1:5)被六个氧离子紧邻作正八面体配体嵌入空隙,因此其结构可以表示为 $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$, $Li_4Ti_5O_{12}$ 稳定致密的结构可以为有限的锂离子提供进出的通道。 $Li_4Ti_5O_{12}$ 固有的电导率为 $10^{-9}S/cm$ (陈方,梁海潮,李仁贵,刘力,邓正华,负极活性材料 $Li_4Ti_5O_{12}$ 的研究进展[J].无机材料学报,2005,20(3):537-544)。

[0030] $Li_4Ti_5O_{12}$ 具有“零应变性”。“零应变性”是指其晶体在嵌入或脱出锂离子时晶格常数和体积变化小于1%。在充放电循环中,这种“零应变性”能够避免由于电极材料的来回伸缩而导致结构的破坏,从而提高电极的循环性能和使用寿命,减少循环带来的比容量衰减,具有非常好的耐过充、过放特征。

[0031] 因此由 $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ 或 $Li_{1+x}Ti_2(PO_4)_3$ 构成的锂电池隔膜涂层具有以下特征:

[0032] 1、良好的锂离子传导率;

[0033] 2、结构稳定;

[0034] 3、具有防止析锂的性能。

[0035] 在本发明实施例中,锂电池隔膜涂层是通过钛锂化合物粉体与粘合剂结合形成的,可选用的粘合剂有PVDF。也可选用其他有机粘结剂代替PVDF。锂钛化合物粉体与粘合剂的质量比为4:1~99:1。按质量分数算,粘合剂在涂层中占比为1%~20%。本发明实施例采用的粘合剂在涂层中的质量分数为3%。

[0036] 为了达到补锂效果,本发明实施例采用的钛锂化合物为 $Li_7Ti_5O_{12}$ 。选用的粒径范围为0.1 μm ~5 μm 。以粒径为1 μm 左右的为佳。

[0037] 本发明提出的锂电池隔膜涂层是涂覆于隔膜基材上的,涂层厚度为1~6 μm 。以4 μm 为佳。为了改善锂电池隔膜涂层导电性,可以在涂层中加入微量碳粉。加入碳粉的量为0.05%~2%。碳粉也可改成其他半导体的粉末。加入碳粉虽然会降低隔膜的击穿电压,但是可通过使用复合膜来克服这一缺点。经试验表明,加入碳粉后的涂层仍然可以起到补锂和增加穿刺强度的效果。涂层中的用碳量,只需保证在小电流下 $Li_7Ti_5O_{12}$ 中的活性锂离子脱出即可。

[0038] 本发明还提出了上述锂电池隔膜涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0039] 将上述锂钛化合物粉体分散于溶剂中,加入粘结剂,并搅拌均匀,得到混合物;

[0040] 将所述混合物涂覆于隔膜基材上,并烘干。

[0041] 可选地,所述溶剂为水或有机溶剂,所述有机溶剂包括NMP;所述隔膜基材为PE、PP、PP/PE/PP或聚亚酰胺。

[0042] 隔膜是锂离子电池组件中重要部分。本发明实施例中,隔膜可采用PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)、PP/PE/PP(复合膜)或聚亚酰胺。

[0043] 隔膜是一层多孔的塑料薄膜,基本材料包括PP、PE等树脂材料和添加剂。隔膜在锂电池中的主要作用就是:当锂离子在电池正负极间穿梭时,使正负极保持绝缘状态,以免造成短路。因此,隔膜的一个很重要的性能指标就是耐热性能,表示耐热性的参数是熔点。

[0044] 本发明实施例采用的隔膜基材可选用湿法PE,干法PP或三层膜PP/PE/PP。在隔膜上涂布高耐热性无机填充物,从而使隔膜在更高的温度下仍然能保持适当的电阻值,阻断电流的通过。

[0045] PE熔点135℃。采用PP干法制造的熔点最高可达170℃,也就是说,当锂电池内部温度达到170℃时,PP隔膜开始熔化,正负极就有短路接触的风险。

[0046] 而涂布了耐热无机填充物的隔膜产品,因为有了这种耐热保护,即使PP已经熔化,也可以起到隔绝正负极的作用。本发明实施例提供的涂层,高温环境下也能在关断电流后维持关断状态,不使电流通过,从而达到安全效果。

[0047] 因此该涂层可应用与电动汽车上的动力锂电池,具有高的安全性和经济性。

[0048] 本发明实施例中用到的溶剂为NMP,其具有以下性质:

[0049] NMP,即N-甲基吡咯烷酮,又名1-甲基-2-吡咯烷酮,或N-甲基-2-吡咯烷酮。NMP为无色透明油状液体,微有胺的气味。NMP能与水、醇、醚、酯、酮、卤代烃、芳烃和蓖麻油互溶。NMP挥发度低,热稳定性、化学稳定性均佳,能随水蒸气挥发。有吸湿性。NMP对光敏感,能溶解聚偏二氟乙烯。

[0050] 现以常规无涂布隔膜、常规氧化铝涂布隔膜与包含本发明涂层的隔膜的性能进行比较。

[0051]	隔膜	穿刺强度 /gf	电芯内阻 /mΩ	电芯 50%SOC 放电 功率/W	电芯首效/%
	无涂布	413	4.7	220	82
	氧化铝涂布	424	5.3	180	82
	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂ 涂层	425	4.6	235	89

[0052] 在上表中,隔膜基材均为PP材质,氧化铝涂层与Li₇Ti₅O₁₂涂层的涂层厚度均为4μm。

[0053] 从上表可以看出,本发明实施例提出的Li₇Ti₅O₁₂涂层能一定程度上提高隔膜的穿刺强度,相较于无涂布的基膜,穿刺强度提高了3%左右。具有Li₇Ti₅O₁₂涂层的隔膜,相较于常规氧化铝涂布隔膜,电芯内阻降低了13%,放电功率提高了30%,电芯首效提高了7%。其中电芯首效的提高说明了Li₇Ti₅O₁₂涂层具有补锂的效果。

[0054] 本发明提出的锂电池隔膜涂层、隔膜及隔膜制备方法,形成的隔膜涂层可提高隔膜的穿刺强度的同时,为电芯补锂;与现有其他涂层相比,Li_{4+x}Ti₅O₁₂具有一定的电子传导率且离子传导率高,可以提升电解质的离子传导率,改善电芯的电性能;在过充的情况下,Li_{4+x}Ti₅O₁₂可以储存部分Li离子,可以有效防止富余锂析出,可以改善电芯过充性能;制备隔膜涂层的工艺简单易操作;与现有的补锂技术相比,操作更为简便,安全性大大提高。

[0055] 以上所述仅为本发明的优选实施例,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。