



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104040756 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201380004746. 3

代理人 侯婧 钟守期

(22) 申请日 2013. 09. 24

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01M 2/14(2006. 01)

10-2012-0105790 2012. 09. 24 KR

H01M 2/16(2006. 01)

10-2013-0113204 2013. 09. 24 KR

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

CN 1391705 A, 2003. 01. 15,

2014. 07. 03

CN 101669231 A, 2010. 03. 10,

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 特表 2006-527461 A, 2006. 11. 30,

PCT/KR2013/008545 2013. 09. 24

US 2012/0169297 A1, 2012. 07. 05,

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 102668172 A, 2012. 09. 12,

W02014/046521 KO 2014. 03. 27

审查员 吴琼

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

专利权人 东丽电池隔膜有限公司

(72) 发明人 李柱成 金钟勋

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

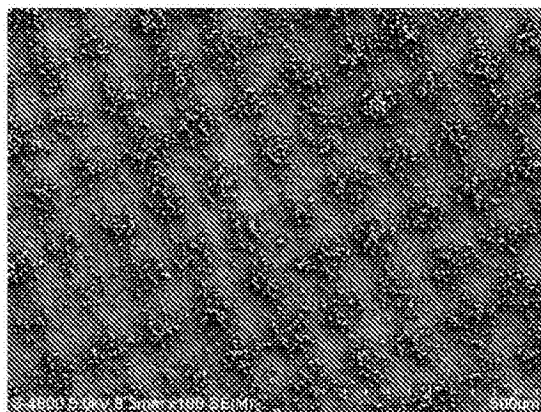
(54) 发明名称

制备用于锂二次电池的隔膜的方法、通过该方法制备的隔膜以及包含其的锂二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种制备用于锂二次电池的隔膜的方法,其包括:在多孔基底的至少一个表面形成包含无机颗粒的多孔涂层的步骤;对聚合物颗粒充电以形成带电的聚合物颗粒的步骤;将带电的聚合物颗粒转移至所述多孔涂层的上表面以形成功能性涂层的步骤;和通过加热和加压固定所述功能性涂层的步骤。本发明还提供一种通过该方法制备的隔膜、及包括该隔膜的锂二次电池。

根据本发明,作为不添加溶剂而是利用静电来导入功能性涂层的制备用于锂二次电池的隔膜的方法,通过激光印刷的方式来涂覆聚合物颗粒,由此不需要溶剂并对处理和储存溶剂的负担小,从而节约成本,并且由于无需溶剂的干燥步骤,因此能够迅速地制备用于锂二次电池的隔膜。



1. 一种制备用于锂二次电池的隔膜的方法,所述方法包括:
在多孔基底的至少一个表面形成包含无机颗粒的多孔涂层的步骤;
对聚合物颗粒充电以形成带电的聚合物颗粒的步骤;
将带电的聚合物颗粒转移至所述多孔涂层的上表面以形成功能性涂层的步骤;和
通过加热和加压固定所述功能性涂层的步骤。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,
所述多孔基底选自聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚中的任意一种或其两种以上的混合物。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,
所述无机颗粒选自介电常数为5以上的无机颗粒、具有锂离子传递能力的无机颗粒、或其混合物。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,
所述介电常数为5以上的无机颗粒为选自 SrTiO_3 ; SnO_2 ; CeO_2 ; MgO ; NiO ; CaO ; ZnO ; ZrO_2 ; SiO_2 ; Y_2O_3 ; Al_2O_3 ; AlOOH ; $\text{Al}(\text{OH})_3$; TiO_2 ; SiC ; BaTiO_3 ; $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, 其中 $0 < x < 1$; $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$, 其中 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$; $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, 其中 $0 < x < 1$; HfO_2 中的任意一种或其两种以上的混合物。
5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,
所述具有锂离子传递能力的无机颗粒为选自具有式 Li_3PO_4 的磷酸锂、具有式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, 且 $0 < x < 2$, $0 < y < 3$ 的锂钛磷酸盐、具有式 $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, 且 $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$ 的锂铝钛磷酸盐、 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 玻璃, 其中 $0 < x < 4$, $0 < y < 13$ 、具有式 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, 且 $0 < x < 2$, $0 < y < 3$ 的锂镧钛酸盐、具有式 $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, 且 $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$ 的锂锗硫代磷酸盐、具有式 Li_xN_y , 且 $0 < x < 4$, $0 < y < 2$ 的氮化锂、具有式 $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, 且 $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$ 的 SiS_2 玻璃、具有式 $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, 且 $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$ 的 P_2S_5 玻璃中的任意一种或其两种以上的混合物。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,
所述无机颗粒的平均直径为 0.001 至 $100\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,
所述多孔涂层的厚度为 1 至 $100\mu\text{m}$ 。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,
所述聚合物颗粒选自聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚偏二氟乙烯-共-氯三氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共-乙酸乙酯、聚乙烯、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、氰乙基支链淀粉、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、支链淀粉、褐藻胶、羧基甲基纤维中的任意一种或其两种以上的混合物。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,
所述功能性涂层的厚度为 0.001 至 $5\mu\text{m}$ 。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,
所述功能性涂层由选自线性图案、波浪形图案、交叉图案和无规则图案中的至少任意一种的图案形成。
11. 一种用于锂二次电池的隔膜,其通过权利要求1-10中任一项所述的方法制备。

12. 一种锂二次电池, 其包括阴极、阳极、设置在所述阴极和所述阳极之间的隔膜和非水电解质, 其中, 所述隔膜为权利要求11所述的用于锂二次电池的隔膜。

13. 根据权利要求12所述的锂二次电池, 其特征在于,
所述非水电解质包含有机溶剂和电解质盐。

14. 根据权利要求13所述的锂二次电池, 其特征在于,
所述有机溶剂为选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸2,3-亚戊酯、碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸乙基甲酯、碳酸甲基丙酯、碳酸乙基丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 σ -戊内酯、 ϵ -己内酯中的任意一种或其两种以上的混合物。

15. 根据权利要求13所述的锂二次电池, 其特征在于,
所述电解质盐包含选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 中的任意一种或其两种以上的阴离子。

制备用于锂二次电池的隔膜的方法、通过该方法制备的隔膜 以及包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备用于锂二次电池的隔膜的方法,更具体而言,涉及一种制备具有功能性涂层的隔膜的方法,所述功能性涂层通过不使用溶剂的激光印刷法形成于所述隔膜的表面,因而易于处理和储存,从而节约成本;涉及一种通过所述方法制备的隔膜;以及涉及一种包括所述隔膜的锂二次电池。

[0002] 本申请要求于2012年9月24日提交的韩国专利第10-2012-0105790号和于2013年9月24日提交的韩国专利第10-2013-0113204号的优先权,其说明书以引用的方式纳入本文中。

背景技术

[0003] 近来,对储能技术的关注日益增加。鉴于储能技术的应用领域已扩展至移动电话、便携摄像机、私人笔记本电脑、PC和电动汽车,因而对电化学器件的研究和开发正如火如荼地进行。为此,电化学器件是最受关注的课题之一。具体而言,对可充放电的二次电池的开发已成为关注的焦点。近来,对这类电池的广泛研究和大力开发集中在设计新电极和新电池,以改进容量密度和比能(specific energy)。

[0004] 目前,存在许多二次电池。其中,20世纪90年代早期开发的锂二次电池因其较之常规基于电解液的电池(例如Ni-MH电池、Ni-Cd电池和H₂SO₄-Pb电池等)具有更高的工作电压和更高的能量密度而备受关注。

[0005] 锂二次电池通常由包括阳极活性材料的阳极、包括阴极活性材料的阴极、设置在所述阳极和所述阴极之间以对其进行电绝缘的隔膜和包含电解质盐和有机溶剂的非水电解质组成。

[0006] 在上述锂二次电池中,隔膜通常对于电池的组件应具有安全性和耐热性,并表现高电解电导率,并且在其制备过程中能够保持原始形状的足够的强度的要求,以及满足加工的要求和使用在二次电池中以防止两个电极接触的要求。对于这种隔膜,通常可使用具有多个微细孔结构的聚烯烃基多孔基底。

[0007] 同时,隔膜可具有多孔涂层,所述多孔涂层包括用于确保安全的无机颗粒;还可具有功能层,所述功能层用于改善隔膜与电极之间的粘合性或用于防止隔膜在过度充时过早闭合(shutdown)或熔断等。使用所述功能层的常规隔膜已通过如下方法制备:将存在于溶剂中的聚合物浆料涂覆于多孔基底,接着进行干燥。在用在涂料中的浆料中,溶剂用于获得延展性(flexibility)以及合适的分散性和聚合物颗粒的粘度。

[0008] 然而,使用溶剂会产生成本,成本还会随着对溶剂需要量的增加而增加,且溶剂对于对人体有害,还存在处理和储存的额外成本,并且,由于溶剂需要在涂覆后进行干燥,生产率会下降等。

[0009] 技术问题

[0010] 本发明旨在解决上述问题,因此,本发明提供一种如下的制备用于锂二次电池的

隔膜的方法,不需要溶剂,因此对处理和储存溶剂的负担小,并且在涂覆后不需要干燥溶剂的步骤,因此产生节约成本的效果,而且因迅速的涂覆处理而可以提高生产率;还提供一种通过所述方法制备的隔膜、一种包括所述隔膜的锂二次电池。

[0011] 技术方案

[0012] 根据本发明的一个方面,提供一种制备用于锂二次电池的隔膜的方法,所述方法包括:在多孔基底的至少一个表面形成包含无机颗粒的多孔涂层的步骤;对聚合物颗粒充电以形成带电的聚合物颗粒的步骤;将带电的聚合物颗粒转移至所述多孔涂层的上表面以形成功能性涂层的步骤;和通过加热或加压固定所述功能性涂层的步骤。

[0013] 在本发明中,多孔基底可由选自:高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚萘二甲酸乙二醇酯中任意一种或其两种以上的混合物而制成。

[0014] 无机颗粒可选自介电常数为5以上的无机颗粒、具有锂离子传递能力的无机颗粒、及其混合物。

[0015] 介电常数为5以上的无机颗粒的实例可以为选自 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 TiO_2 、 SiC 、 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, 其中, $0 < x < 1$)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$)、 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, $0 < x < 1$)、 HfO_2 中的任意一种或其两种以上的混合物。

[0016] 此外,具有锂离子传递能力的无机颗粒的可以为选自磷酸锂(Li_3PO_4)、锂钛磷酸盐($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$)、锂铝钛磷酸盐($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$)、 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 类玻璃($0 < x < 4$, $0 < y < 13$)、锂镧钛酸盐($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$)、锂锆硫代磷酸盐($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$)、氮化锂(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$)、 SiS_2 类玻璃($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$)、 P_2S_5 类玻璃($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$)中的任意一种或其两种以上的混合物。

[0017] 无机颗粒的平均粒径可为0.001至100 μm 。

[0018] 多孔涂层的厚度可为1至100 μm 。

[0019] 同时,聚合物颗粒可为选自聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVDF-HFP)、聚偏二氟乙烯-共-氯三氟乙烯(polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)、聚甲基丙烯酸丁酯(polybutylacrylate)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone)、聚乙酸乙烯酯(polyvinylacetate)、聚乙烯-共-乙酸乙酯(polyethylene-co-vinyl acetate)、聚乙烯(polyethylene)、聚环氧乙烷(polyethylene oxide)、聚芳酯(polyarylate)、乙酸纤维素(cellulose acetate)、乙酸丁酸纤维素(cellulose acetate butyrate)、乙酸丙酸纤维素(cellulose acetate propionate)、氰乙基支链淀粉(cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇(cyanoethylpolyvinylalcohol)、氰乙基纤维素(cyanoethylcellulose)、氰乙基蔗糖(cyanoethylsucrose)、支链淀粉(pullulan)、褐藻胶(alginate)、羧基甲基纤维(carboxyl methyl cellulose)中的任意一种其两种以上的混合物。

[0020] 功能性涂层的厚度可为0.001至5 μm 。

[0021] 此外,功能性涂层可有选自线性图案、波浪形图案、交叉图案、及无规则图案中的至少一种的图案形成。

[0022] 根据本发明的另一个方面,提供一种通过上述方法制备的用于锂二次电池的隔膜。

[0023] 此外,根据本发明的另一个方面,提供一种锂二次电池,其包括阴极、阳极、设置在所述阴极和所述阳极之间的隔膜和非水电解质,其中,所述隔膜为所述的用于锂二次电池的隔膜。

[0024] 在本发明中,非水电解质可包含有机溶剂和电解质盐。

[0025] 有机溶剂可选自碳酸亚乙酯(ethylene carbonate,EC)、碳酸亚丙酯(propylene carbonate,PC)、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸2,3-亚戊酯、碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯(fluoroethylene carbonate,FEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸乙基甲酯(EMC)、碳酸甲基丙酯、碳酸乙基丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 σ -戊内酯、 ϵ -己内酯中的任意一种或其两种以上的混合物。

[0026] 电解质盐可包含选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 中的任意一种或其两种以上的阴离子。

[0027] 有益效果

[0028] 根据本发明,作为不添加溶剂而是利用静电来导入功能性涂层的制备用于锂二次电池的隔膜的方法,通过激光印刷的方式来涂覆聚合物颗粒,由此不需要溶剂并对处理和储存溶剂的负担小,从而节约成本,并且由于无需溶剂的干燥步骤,因此能够迅速地制备用于锂二次电池的隔膜。

附图说明

[0029] 所附附图用于解释本发明的优选实施方案和上述公开内容,用于进一步理解本发明技术主旨。然而,本发明不应限于所述附图。

[0030] 图1为示出隔膜表面的SEM照片,在该隔膜表面转移有本发明的一个实施方案制备的聚合物颗粒。

[0031] 图2为示出隔膜表面的SEM照片,在该隔膜表面固定有本发明的一个实施方案制备的功能性涂层。

具体实施方式

[0032] 下文中,将详细描述本发明。在描述前,应理解,本说明书和所附权利要求书中使用的术语不应受限于一般含义和字典中的含义,而应基于与本发明的技术方面相应的含义和概念进行解释,解释的原则是,为了进行恰当地解释,允许发明人适当地定义术语。因此,本文中提出的实施方案为仅作解释之用的优选的实施例,而非旨在限制说明书的范围,应理解,在不偏离说明书公开的范围和说明书的精神的前提下,可进行其他等同替换和改进。

[0033] 根据本发明的一个实施方案的制备用于锂二次电池的隔膜的方法如下。

[0034] 首先,在多孔基底的至少一个表面上形成包含无机颗粒的多孔涂层。

[0035] 本发明使用的多孔基底可以是任何通常在电化学器件中使用多孔基底,例如聚烯烃基薄膜或无纺布物,但本发明不特别地限于此。

[0036] 聚烯烃基薄膜包括可为由选自例如高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯以及超高分子量聚乙烯的聚乙烯;和聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯等的或其混合物聚烯烃基聚合物中的单独或将其混合的聚合物而形成的膜(membrane)。

[0037] 无纺布物可为聚烯烃基无纺布物,除此之外可为由聚合物制备的无纺布物,该聚合物选自聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethyleneterephthalate)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(polybutyleneterephthalate)、聚酯(polyester)、聚缩醛(polyacetal)、聚酰胺(polyamide)、聚碳酸酯(polycarbonate)、聚酰亚胺(polyimide)、聚醚醚酮(polyetheretherketone)、聚醚砜(polyethersulfone)、聚苯醚(polyphenyleneoxide)、聚苯硫醚(polyphenylenesulfide)、聚萘二甲酸乙二醇酯(polyethylenenaphthalene)的中的任意一种或其混合物。所述无纺布物可为结构中存在长纤维纺粘织物或熔吹织物。

[0038] 多孔基底的厚度可为5至50 μm ,但不特别地限于此。此外,多孔基底的孔径可为0.01至50 μm 且孔隙率为10至95%,但不特别地限于此。

[0039] 当作为无机颗粒使用具有高介电常数的无机颗粒时,有助于提高电解质内的电解质盐、例如锂盐的解离度,从而提高电解液的离子传导率。

[0040] 鉴于此,本发明中使用的无机颗粒可以包含介电常数为5以上、优选为10以上的高介电常数无机颗粒、具有锂离子传递能力的无机颗粒其混合物。

[0041] 介电常数为5以上的无机颗粒的非限制性实例可以单独使用 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 TiO_2 、 SiC 、 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, $0 < x < 1$)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$)、 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, $0 < x < 1$)、 HfO_2 等中的任意一种或将其两种以上混合使用。

[0042] 其中,无机颗粒例如 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, $0 < x < 1$)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$)、 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, $0 < x < 1$)和二氧化铪(HfO_2)表现出介电常数为100以上的高介电性能,而且具有当施加一定压力而记性拉伸或压缩时,产生的电荷使两侧表面之间产生电势差的压电性(piezoelectricity),从而防止两个电极之间因外部冲击而发生内部短路,因而进一步改善电化学器件的安全性。此外,如使用具有高介电常数的无机颗粒与具有锂离子传递能力的无机颗粒的混合物,则可获得二者的协同效应。

[0043] 在本发明中,具有锂离子传递能力的无机颗粒是指,具有包含锂原子但不储存锂,而使锂原子移动的能力的无机颗粒。具有锂离子传递能力的无机颗粒,可通过颗粒结构的内部存在的某种缺陷(defect)来传递或移动锂离子,因此,可以改善电池中的锂离子传导率,并改善电池的性能。具有锂离子传递能力的无机颗粒的非限制性实例包括如下无机颗粒:磷酸锂(Li_3PO_4)、锂钛磷酸盐($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$)、锂铝钛磷酸盐($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$)、 $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ 等的 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 类玻璃($0 < x < 4$, $0 < y < 13$);锂镧钛酸盐($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$)、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等的锂锗硫代磷酸盐($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$); Li_3N 等的氮化锂(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$); Li_3PO_4-

$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 等的 SiS_2 类玻璃($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$)、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等的 P_2S_5 类玻璃($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$)及其混合物等。

[0044] 无机颗粒的平均粒径可为0.001至100 μm ,优选为0.01至50 μm 。当无机颗粒的所述粒径满足这种范围时,无机颗粒的比表面积显著增加,从而解决使用过量粘合剂粘合物理颗粒的问题,此外,所述比表面积还可以提供多孔涂层的合适的厚度、无机颗粒之间的合适的孔大小、以及合适的孔隙率。

[0045] 此外,多孔涂层的厚度可为1至100 μm ,优选为1至40 μm ,更优选为2至15 μm 。当多孔涂层的所述厚度满足这种范围时,可进一步增加另外的锂离子传输通路,且可增加电解液的渗透性以提高电池的性能和热安全性。

[0046] 接着,对聚合物颗粒充电以得到带电的聚合物颗粒(充电步骤)。

[0047] 充电可通过如下方式进行:将聚合物颗粒置于储槽中并以正电荷或负电荷对其充电,例如可以使用:用于施加高电压的电晕放电法以对聚合物颗粒施加静电力;电弧放电法;或摩擦电产法等,其通过摩擦产生电充电,所述摩擦生电借助性能不同的物质的交换电荷的不同能力在所述物质彼此接触时生电,但本发明不限于此。通过充电,使聚合物颗粒内产生驱动力,以使聚合物颗粒瞬间或连续地附着在多孔涂层上。

[0048] 本发明中使用的聚合物颗粒可为任一种选自聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVDF-HFP)、聚偏二氟乙烯-共-氯三氟乙烯(polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)、聚甲基丙烯酸丁酯(polybutylacrylate)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone)、聚乙酸乙烯酯(polyvinylacetate)、聚乙烯-共-乙酸乙酯(polyethylene-co-vinyl acetate)、聚乙烯(polyethylene)、聚环氧乙烷(polyethylene oxide)、聚芳酯(polyarylate)、乙酸纤维素(cellulose acetate)、乙酸丁酸纤维素(cellulose acetate butyrate)、乙酸丙酸纤维素(cellulose acetate propionate)、氰乙基支链淀粉(cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇(cyanoethylpolyvinylalcohol)、氰乙基纤维素(cyanoethylcellulose)、氰乙基蔗糖(cyanoethylsucrose)、支链淀粉(pullulan)、褐藻胶(alginate)、羧基甲基纤维(carboxyl methyl cellulose)中的任意一种或其两种以上的混合物。

[0049] 然后,将带电的聚合物颗粒转移至多孔涂层的上表面,以形成功能性涂层(转移步骤)。

[0050] 如果带电的聚合物颗粒以正电荷或负电荷带电,则多孔涂层可以以负电荷或正电荷带电。因此,当多孔涂层放置于带电聚合物颗粒的周围时,所述带电的聚合物颗粒通过静电力来附着于所述多孔涂层上,从而形成功能性涂层。

[0051] 功能性涂层可作为用于清除过渡金属、用于防止闭合或用于粘合电极的层。所述功能可根据聚合物颗粒的种类而不同。

[0052] 例如,如果功能性涂层作为用于屏蔽过渡金属的层,则可将改性聚乙烯醇或褐藻胶用作聚合物颗粒。如果功能性涂层作为用于防止闭合的层,则可将聚乙烯作为聚合物颗粒。此外,如果功能层作为用于粘合电极的层,则可将聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯作为聚合物颗粒。

[0053] 功能性涂层的厚度可为0.001至5 μm ,但不限于此。当所述厚度满足上述范围时,可防止电池内部电阻的增加,并且可恰当地发挥作为所述功能性涂层的功能。

[0054] 此外,功能性涂层可以形成有利于锂离子传递的图案,这种图案例如可以形成为选自线性图案、波浪形图案、交叉图案和无规则图案中的至少一种图案。

[0055] 接着,通过加热或加压将功能性涂层固定在多孔涂层(固定步骤)。

[0056] 例如,功能性涂层可通过用于加热和加压的热辊和压辊。在该情况下,如果在60至180 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下和1至300 kgf/cm^2 的压力下对功能性涂层进行加热和加压,则可以进行更均匀的涂覆。

[0057] 此外,本发明提供一种锂二次电池,其包括阴极、阳极、设置在所述阴极和所述阳极之间的隔膜、和非水电解质,其中,所述隔膜通过本发明所述的制备方法制备。

[0058] 在本发明的一个实施方案的锂二次电池中,对电极无特别限定,且电极可通过本领域已知的常规方法来以将电极活性材料粘合至集电器的状态制备。

[0059] 对于电极中使用的活性材料,阴极活性材料可为常规电化学器件的电极中使用的常规阴极活性材料。阴极活性材料的非限制性实例可以包括锂镁氧化物、锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂铁氧化物或组合其的锂复合氧化物。

[0060] 此外,阳极活性材料可为常规电化学器件的电极中使用的阳极活性材料。阳极活性材料的非限制性实例可以包括锂、锂合金和锂插入材料,所述锂插入材料例如碳、石油焦(petroleum coke)、活性炭、石墨或其他碳质材料等。

[0061] 阴极集电器的非限制性实例包括铝箔、镍箔及其结合物。阳极集电器的非限制性实例包括铜箔、金箔、镍箔、铜合金箔及其结合物。

[0062] 非水电解质可包含有机溶剂和电解质盐,所述电解质盐是锂盐。所述锂盐可为用于锂二次电池的电解液中通常使用的任何锂盐。例如,锂盐的阴离子可为选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 中的任意一种或其两种以上的阴离子。

[0063] 非水电解液中使用的有机溶剂可为用于锂二次电池的电解液中通常使用的任何有机溶剂。例如可以单独使用醚、酯、酰胺、线性碳酸酯和环碳酸酯等或将其两种或多种混合使用。

[0064] 其中,代表性地可以包含线性碳酸酯、环碳酸酯或其混合物的碳酸酯化合物。

[0065] 环碳酸酯化合物可为选自碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸2,3-亚戊酯、碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、其卤化物中的任意一种或其两种以上的混合物。这些的卤化物的实例例如包括氟代碳酸亚乙酯(FEC)等,但不限于此。

[0066] 线性碳酸酯化合物例如可选自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸乙基甲酯(EMC)、碳酸甲基丙酯、碳酸乙基丙酯中的任意一种及其两种以上的混合物,但不限于此。

[0067] 具体而言,在上述碳酸酯基有机溶剂中,环碳酸酯(例如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯)具有更能解离电解质中的锂盐的高粘度和高介电常数。如果上述环碳酸酯与具有低粘

度和低介电常数的线性碳酸盐(例如碳酸二乙酯)以合适的比例混合,则可以制备具有更高导电性的电解液。

[0068] 此外,有机溶剂中的醚可以使用选自二甲醚、二乙醚、二丙醚、甲乙醚、甲丙醚、乙丙醚中的任意一种或其两种以上的混合物,但不限于此。

[0069] 此外,有机溶剂中的酯可以使用选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 σ -戊内酯、 ϵ -己内酯中的任意一种其两种以上的混合物,但不限于此。

[0070] 非水电解液的注入根据最终产品的制备工艺和所需的性能,可以在锂二次电池的制备工艺中的适当的步骤进行。具体而言,电解液可在组装锂二次电池之前注入或在组装的最后步骤等中注入。

[0071] 在本发明的锂二次电池,除了作为通常工艺的弯曲(winding)之外,可进行隔膜和电极的层压(lamination, stack)和折叠(folding)。另外,对锂二次电池的外形无特别限制,例如,可以形成圆柱形例如罐、棱形、袋(pouch)形或币(coin)形等。

[0072] 下文中,为了更好地理解本发明,将详细描述本发明的优选实施例。然而,可以各种方式改进本发明的实施例,且本发明的实施例不应解释为对本发明保护范围的限制。本发明的实施例仅为了使本领域的普通技术人员更好地理解本发明。

[0073] 实施例

[0074] (1)形成多孔涂层

[0075] 基于100重量份丙酮计,将23.75重量份的作为无机颗粒的 Al_2O_3 和1.25重量份的作为粘合剂聚合物的聚丙烯腈溶于所述丙酮中而得到了浆料。将所述浆料涂覆在聚烯烃基多孔基底(312HT, SK)的两面,并干燥,由此在所述基底上形成了多孔涂层。

[0076] (2)印刷聚合物颗粒

[0077] 将100重量份的作为聚合物颗粒的、粒径为 $0.2\mu m$ 的聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯颗粒(Arkema, Kynar2751)与2重量份的二氧化硅纳米颗粒(Degusa, Aerosil R805)混合。将得到的混合物置于激光印刷机(HP2605dn)的墨盒中,在所述墨盒中,使聚合物颗粒带电,然后转移至形成有多孔涂层的多孔基底上。由此,完成了聚合物颗粒的印刷。图1为示出转移有聚合物颗粒的隔膜表面的SEM照片。

[0078] (3)固定功能性涂层

[0079] 将在多孔涂层的上表面形成的功能性涂层在 $110^\circ C$ 下热处理。由此,最终制得了具有功能性涂层的隔膜。图2为示出隔膜表面的SEM照片,所述隔膜上固定有功能性涂层。

[0080] 对比实施例

[0081] 重复实施例的步骤,不同之处在于,未实施印刷聚合物颗粒的步骤而制备了隔膜。

[0082] 评价粘合性

[0083] 为了评价隔膜与电极之间的粘合性,将在上述实施例和对比实施例中制备的各个隔膜在 $100^\circ C$ 下通过层压机粘合在电极上。

[0084] 在实施例中制备的隔膜与电极良好地粘合,并且向长度方向撕拉粘合部分的同时测量了其粘合力,结果其粘合力的平均值为 $95gf/25mm$ 。

[0085] 相比之下,在对比实施例中制备的隔膜未与电极粘合。

[0086] 上述说明书仅以说明的方式给出,并且,从详细的说明中,在本说明书的精神和保

护范围内实施的各种变化和变型对本领域技术人员而言是显见的。因此,应理解,提供本发明的实施例仅为说明目的以及为了向本领域普通技术人员更好地解释本发明。本发明的保护范围应由权利要求限定,权利要求的技术方案的所用技术主旨的等同方案均应解释为落入本发明的保护范围内。

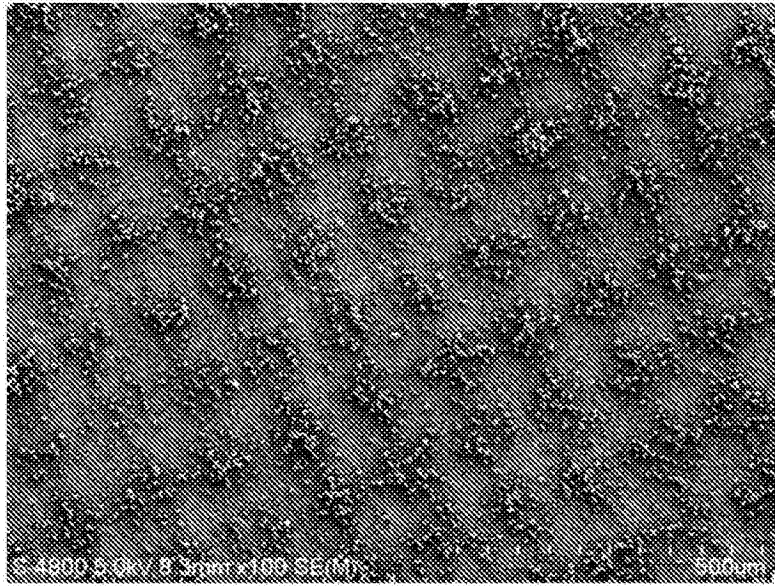


图1

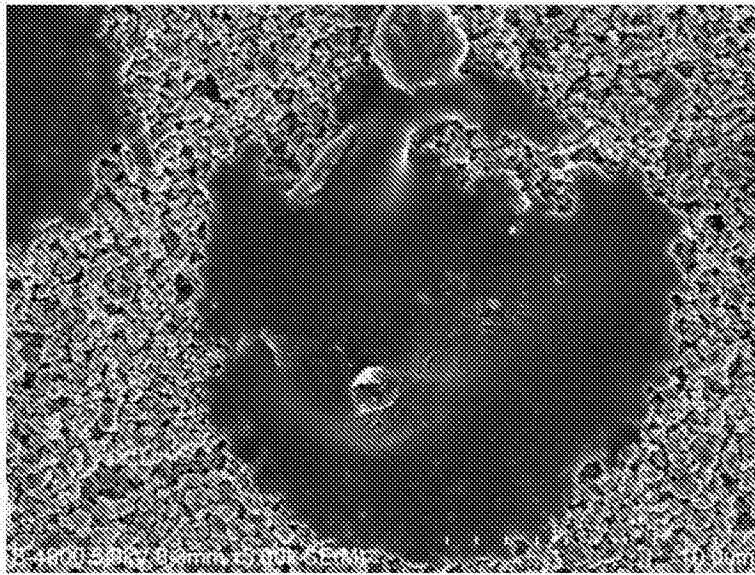


图2