



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111072317 A

(43)申请公布日 2020.04.28

(21)申请号 201911229008.4

C04B 40/02(2006.01)

(22)申请日 2019.12.04

C04B 111/90(2006.01)

C04B 111/94(2006.01)

(71)申请人 乐凯胶片股份有限公司

地址 071054 河北省保定市竞秀区乐凯南大街6号

(72)发明人 张文静 王莉 吴斌 章峰勇  
王小记 柳青

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11201

代理人 尹璐

(51)Int.Cl.

C04B 26/18(2006.01)

H01M 2/14(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

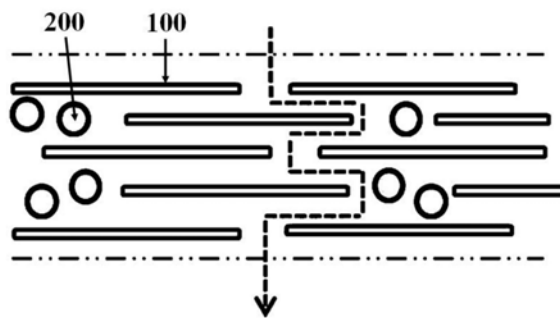
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

陶瓷浆料、陶瓷隔膜和锂离子电池

(57)摘要

本发明提供了陶瓷浆料、陶瓷隔膜和锂离子电池。该陶瓷浆料包括：层状无机材料；纳米陶瓷颗粒；粘合剂；助剂；水，其中，所述层状无机材料的径厚比为150~400。该陶瓷浆料的稳定性强，能够满足实际生产需求，且其能够延长锂离子电池中锂枝晶的生长路径，从而使得陶瓷隔膜的抗锂枝晶穿刺性能好；同时，该陶瓷浆料所形成的陶瓷涂层可以使得陶瓷隔膜的热收缩程度小，稳定性好。



1. 一种陶瓷浆料,其特征在于,包括:  
层状无机材料;  
纳米陶瓷颗粒;  
粘合剂;  
助剂;  
水,  
其中,所述层状无机材料的径厚比为150~400。
2. 根据权利要求1所述的陶瓷浆料,其特征在于,所述层状无机材料的径厚比为200~350。
3. 根据权利要求1或2所述的陶瓷浆料,其特征在于,所述层状无机材料的比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ ~ $750\text{m}^2/\text{g}$ ,优选为 $200\text{m}^2/\text{g}$ ~ $500\text{m}^2/\text{g}$ 。
4. 根据权利要求1所述的陶瓷浆料,其特征在于,所述层状无机材料包括蒙脱土、层状双金属氢氧化物、云母粉和滑石粉中的至少一种,优选为蒙脱土。
5. 根据权利要求4所述的陶瓷浆料,其特征在于,所述蒙脱土的晶片厚度不大于25nm。
6. 根据权利要求1所述的陶瓷浆料,其特征在于,所述陶瓷浆料中各组分的重量份数如下:

|        |                |
|--------|----------------|
| 层状无机材料 | 5 重量份~20 重量份;  |
| 纳米陶瓷颗粒 | 10 重量份~30 重量份; |
| 粘合剂    | 5 重量份~25 重量份;  |
| 助剂     | 0.5 重量份~3 重量份; |
| 水      | 40 重量份~65 重量份。 |
7. 一种陶瓷隔膜,其特征在于,包括基膜和陶瓷涂层,所述陶瓷涂层涂覆在所述基膜的外表面上,所述陶瓷涂层是通过权利要求1~6中任一项所述的陶瓷浆料涂覆形成的。
8. 根据权利要求7所述的陶瓷隔膜,其特征在于,所述陶瓷涂层的厚度为 $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。
9. 根据权利要求7或8所述的陶瓷隔膜,其特征在于,所述基膜的厚度为 $4\mu\text{m}$ ~ $16\mu\text{m}$ ,优选为 $4\mu\text{m}$ ~ $7\mu\text{m}$ 。
10. 一种锂离子电池,其特征在于,包括:  
正极;  
负极;  
权利要求7~9中任一项所述的陶瓷隔膜,所述陶瓷隔膜设置在所述正极和所述负极之间。

## 陶瓷浆料、陶瓷隔膜和锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池隔膜技术领域,具体的,涉及陶瓷浆料、陶瓷隔膜和锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 目前,随着环境污染和能源短缺等问题的日益加剧,具有高能量密度、长循环寿命、大功率密度、无记忆效应等优点的锂离子电池愈发被国际认可并被广泛用于数码电子产品、新能源汽车等诸多领域。作为起着隔离电池正负极防止短路、传导锂离子等重要作用的关键内层组件之一的隔膜,其性能决定着电池的界面结构、内阻等,并影响着电池的容量、循环寿命,尤其电池的安全性能。而传统的聚乙烯、聚丙烯及其他热塑性高分子材料制备的隔膜在接近熔点时,均会因熔化而收缩变形,进而引起短路,并引发火灾甚至爆炸。同时,锂枝晶的生长会不断消耗电解液并导致金属锂的不可逆沉积,形成死锂造成低库伦效率,甚至还会刺穿隔膜导致锂离子电池内部微短路,造成电池的热失控引发燃烧爆炸,为锂电池的使用带来安全隐患。

[0003] 在相关技术中,为优化隔膜的热稳定性、抗锂枝晶穿刺等性能,通常在隔膜表面涂覆陶瓷涂层,使之在充放电过程中即使发生大面积放热致使有机底膜发生熔化,仍能保持隔膜的完整性,从而能在一定程度上防止隔膜因大幅度收缩造成瞬间大面积短路;同时,涂覆陶瓷涂层使得隔膜的耐穿刺能力有所提高,并且在一定范围内,涂层越厚,隔膜的耐穿刺性能越好。然而,涂覆较厚的陶瓷涂层必然引起隔膜整体厚度及面密度的增加,这与隔膜轻薄化趋势相悖;并且相比未涂覆涂层的有基底膜相比,涂覆普通陶瓷涂层的锂电隔膜的抗锂枝晶穿刺能力并未得到较大提升。

[0004] 因而,现有的锂离子电池的相关技术仍有待改进。

### 发明内容

[0005] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种稳定性强、能够满足实际生产需求、能够延长锂离子电池中锂枝晶的生长路径、使得陶瓷隔膜的抗锂枝晶穿刺性能好、所形成的陶瓷涂层可以使得陶瓷隔膜的热收缩程度小或者稳定性好的陶瓷浆料。

[0006] 在本发明的一个方面,本发明提供了一种陶瓷浆料。根据本发明的实施例,该陶瓷浆料包括:层状无机材料;纳米陶瓷颗粒;粘合剂;助剂;水,其中,所述层状无机材料的径厚比为150~400。发明人发现,该陶瓷浆料的稳定性强,能够满足实际生产需求,且其能够延长锂离子电池中锂枝晶的生长路径,从而使得陶瓷隔膜的抗锂枝晶穿刺性能好;同时,该陶瓷浆料所形成的陶瓷涂层可以使得陶瓷隔膜的热收缩程度小,稳定性好。

[0007] 根据本发明的实施例,所述层状无机材料的径厚比为200~350。

[0008] 根据本发明的实施例,所述层状无机材料的比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ ~ $750\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0009] 根据本发明的实施例,所述层状无机材料的比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ ~ $500\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0010] 根据本发明的实施例,所述层状无机材料包括蒙脱土、层状双金属氢氧化物、云母粉和滑石粉中的至少一种。

[0011] 根据本发明的实施例,所述层状无机材料为蒙脱土。

[0012] 根据本发明的实施例,所述蒙脱土的晶片厚度不大于25nm。

[0013] 根据本发明的实施例,所述陶瓷浆料中各组分的重量份数如下:层状无机材料5重量份~20重量份;纳米陶瓷颗粒10重量份~30重量份;粘合剂5重量份~25重量份;助剂0.5重量份~3重量份;水40重量份~65重量份。

[0014] 在本发明的另一个方面,本发明提供了一种陶瓷隔膜。根据本发明的实施例,该陶瓷隔膜包括基膜和陶瓷涂层,所述陶瓷涂层涂覆在所述基膜的外表面上,所述陶瓷涂层是通过前面所述的陶瓷浆料涂覆形成的。发明人发现,该陶瓷隔膜的热收缩程度小,稳定性好,隔膜内部不易泄露电子而引起锂离子电池出现自放电的问题。

[0015] 根据本发明的实施例,所述陶瓷涂层的厚度为 $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。

[0016] 根据本发明的实施例,所述基膜的厚度为 $4\mu\text{m}$ ~ $16\mu\text{m}$ 。

[0017] 根据本发明的实施例,所述基膜的厚度为 $4\mu\text{m}$ ~ $7\mu\text{m}$ 。

[0018] 在本发明又一个方面,本发明提供了一种锂离子电池。根据本发明的实施例,该锂离子电池包括:正极;负极;前面所述的陶瓷隔膜,所述陶瓷隔膜设置在所述正极和所述负极之间。发明人发现,该锂离子电池的安全性好,倍率性能和循环性能高,不易出现自放电的问题。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0020] 1、本申请创造性地将层状无机材料引入陶瓷浆料中,并具体限定了所述层状无机材料的径厚比,相对于相关技术中的陶瓷浆料,其能够延长锂离子电池中锂枝晶的生长路径,使得陶瓷隔膜的抗锂枝晶穿刺性能好,进而可以降低锂枝晶、极片毛刺刺穿隔膜造成短路的风险,提高电池成品率,提升电池的安全性能;同时,稳定性强,能够满足实际生产需求。

[0021] 2、层状无机材料的孔隙率较大,陶瓷浆料中的层状无机材料有利于提高陶瓷隔膜整体的吸液率,使得电解液能很好地保存在陶瓷隔膜上的陶瓷涂层的孔隙中,为锂离子电池中 $\text{Li}^+$ 的传输提供了更多的通道,从而提高了锂离子的电导率,增强了锂离子电池的倍率性能和循环性能。

[0022] 3、在陶瓷浆料中的层状无机材料,使得陶瓷隔膜具有优异的电子阻隔性,从而抑制了锂离子电池的自放电现象。

[0023] 4、层状无机材料的具体材料来源广泛、价格低廉,有利于降低陶瓷浆料的成本;同时,本发明锂离子电池用陶瓷隔膜全部采用环境友好材料,生产过程环保无毒;制备方法简单,可操作性强。

[0024] 综上所述,本发明的陶瓷浆料形成的陶瓷隔膜,相对于相关技术,具备抗锂枝晶穿刺性能优异、吸液率高、自放电率低、 $\text{Li}^+$ 电导率高、成本低、环保等优点。

## 附图说明

[0025] 图1显示了现有技术的陶瓷涂层中锂枝晶的生长路径的示意图。

[0026] 图2显示了本发明的陶瓷涂层中锂枝晶的生长路径的示意图。

[0027] 附图标记:

[0028] 100:层状无机材料 200:纳米陶瓷颗粒

### 具体实施方式

[0029] 下面详细描述本发明的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0030] 本发明是基于发明人的以下发现而完成的:

[0031] 在相关技术中,锂离子电池中陶瓷隔膜的抗锂枝晶穿刺能力仍然较低,导致锂离子电池的安全性能仍然不高。发明人基于对锂离子电池中的化学反应原理的大量深入地考察和实验验证后发现,相关技术中陶瓷隔膜的抗锂枝晶穿刺能力仍然较低的原因在于锂枝晶在隔膜中的生长路径较短,纳米陶瓷颗粒200并不能影响锂枝晶在隔膜中的生长路径(参照图1,虚线箭头表示相关技术的陶瓷隔膜中锂枝晶的生长路径),因此在有锂枝晶生长以后,生长出来的锂枝晶极易刺穿陶瓷隔膜。因而,本发明的发明人创造性地将层状无机材料100引入陶瓷浆料制备了陶瓷隔膜,并且具体限定了层状无机材料100的合适径厚比。首先,具有合适径厚比的层状无机材料100能够通过延长锂枝晶生长路径(参照图2,虚线箭头表示本发明的陶瓷隔膜中锂枝晶的生长路径),降低锂枝晶贯通陶瓷隔膜的机率,从而提升陶瓷隔膜的抗锂枝晶穿刺性能,降低由于锂枝晶刺破陶瓷隔膜引起的电池内短路的可能性,提升锂离子电池的安全性能;另外,层状无机材料100能以纳米级片层的形式分散于陶瓷浆料中,使自由电子受纳米级片层的限制作用,难以穿过陶瓷隔膜在电池正负极之间自由移动,降低了电子的电导率,进而抑制了陶瓷隔膜内部由于泄露电子引起锂离子电池的自放电现象。

[0032] 在本发明的一个方面,本发明提供了一种陶瓷浆料。根据本发明的实施例,该陶瓷浆料包括:层状无机材料;纳米陶瓷颗粒;粘合剂;助剂;水,其中,所述层状无机材料的径厚比为150~400。发明人发现,该陶瓷浆料的稳定性强,能够满足实际生产需求,且其能够延长锂离子电池中锂枝晶的生长路径,从而使得陶瓷隔膜的抗锂枝晶穿刺性能好;同时,该陶瓷浆料所形成的陶瓷涂层可以使得陶瓷隔膜的热收缩程度小,稳定性好。

[0033] 根据本发明的实施例,发明人经过了大量周密的考察与实验验证后发现,若前面所述的层状无机材料的径厚比,低于前面所述径厚比的下限值,则该层状无机材料已经接近于球形,无法在涂层中很好地铺展以延长锂枝晶的生长路径;若前面所述的层状无机材料的径厚比,高于前面所述的径厚比的上限值,则在该陶瓷浆料形成陶瓷涂层以后,不利于其支撑陶瓷隔膜,导致陶瓷隔膜的热收缩过大。

[0034] 根据本发明的实施例,进一步地,所述层状无机材料的径厚比为200~350。由此,该陶瓷浆料的稳定性进一步增强,更加能够满足实际生产需求,且其能够更加有效地延长锂离子电池中锂枝晶的生长路径,从而使得陶瓷隔膜的抗锂枝晶穿刺性能进一步变好;同时,该陶瓷浆料所形成的陶瓷涂层可以更加有效地支撑陶瓷隔膜,使得陶瓷隔膜的热收缩程度更小,稳定性进一步变好。

[0035] 根据本发明的实施例,发明人还对所述层状无机材料的比表面积进行了大量研

究,发明人发现,当所述层状无机材料的比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}\sim 750\text{m}^2/\text{g}$ 时,具体地,所述层状无机材料的比表面积可以为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、 $500\text{m}^2/\text{g}$ 或者 $750\text{m}^2/\text{g}$ 等。进一步地,所述层状无机材料的比表面积可以为 $200\text{m}^2/\text{g}\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。由此,该层状无机材料的孔道结构优异,孔隙率适宜,能够使得陶瓷隔膜具有较高的吸液率,使电解液能很好地保存在隔膜涂层的孔隙中,为锂离子电池中的 $\text{Li}^+$ 提供更多的传输通道,进而在一定程度上提高锂离子的电导率,改善电池的倍率性能和循环性能;另外,该比表面积也不至于因为比表面积过高影响分散效果;层状无机材料的比表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ ,层状无机材料的孔隙率较低,不利于提高隔膜对电解液的浸润性和吸液率;层状无机材料的比表面积大于 $750\text{m}^2/\text{g}$ ,空间电荷容易在层状无机材料的片层表面积聚,导致其自身产生凝聚,不利于其在陶瓷浆料中的分散,降低浆料的放置稳定性。

[0036] 具体地,在本发明的一些实施例中,所述层状无机材料可以包括蒙脱土、层状双金属氢氧化物、云母粉或者滑石粉等。进一步地,所述层状无机材料优选为蒙脱土。由此,材料来源广泛、易得,且成本较低。

[0037] 根据本发明的实施例,当所述层状无机材料为蒙脱土时,所述蒙脱土的晶片厚度不大于 $25\text{nm}$ 。具体地,在本发明的一些实施例中,所述蒙脱土的晶片厚度可以是 $25\text{nm}$ 、 $23\text{nm}$ 、 $21\text{nm}$ 、 $19\text{nm}$ 、 $17\text{nm}$ 、 $15\text{nm}$ 、 $13\text{nm}$ 或者 $10\text{nm}$ 等。由此,所述蒙脱土的晶片厚度较低,其电阻率也较低,利于锂离子电池的倍率性能和循环性能;发明人经过大量研究后发现,当蒙脱土的晶片厚度大于 $25\text{nm}$ 时,不利于层状无机材料以纳米级片层的形式分散于陶瓷浆料中,进而对电子的迁移造成限制作用;也不利于层状无机材料在体系中快速分散,进而无法形成稳定的浆料体系。

[0038] 根据本发明的实施例,需要说明的是,本文中所述的晶片厚度,是指多个晶片的平均晶片厚度,在后文中不再重复赘述。

[0039] 根据本发明的实施例,所述陶瓷浆料中各组分的重量份数如下:层状无机材料5重量份 $\sim$ 20重量份;纳米陶瓷颗粒10重量份 $\sim$ 30重量份;粘合剂5重量份 $\sim$ 25重量份;助剂0.5重量份 $\sim$ 3重量份;水40重量份 $\sim$ 65重量份。具体地,所述层状无机材料的重量份数可以是5重量份、10重量份、15重量份或者20重量份等;所述纳米陶瓷颗粒的重量份数可以是10重量份、20重量份或者30重量份等;所述粘合剂的重量份数可以是5重量份、10重量份、15重量份、20重量份或者25重量份等;所述助剂的重量份数可以是0.5重量份、1重量份、1.5重量份、2重量份、2.5重量份或者3重量份等;所述水的重量份数可以是40重量份、45重量份、50重量份、55重量份、60重量份或者65重量份等。

[0040] 根据本发明的实施例,层状无机材料含量低于5重量份数时,无法改善陶瓷隔膜抗锂枝晶穿刺性能、吸液率以及锂离子电池的自放电现象;同时,层状无机材料的含量高于20重量份数时,层状无机材料会以纳米级片层的形式分散于陶瓷隔膜表面的陶瓷涂层中,导致电解液中的离子受到层状无机材料片层的限制作用,难以穿过陶瓷隔膜在电池正负极之间自由移动,降低了离子的电导率,对陶瓷隔膜的电性能造成不利影响。

[0041] 根据本发明的实施例,纳米陶瓷颗粒含量低于10重量份数时,不利于增大陶瓷隔膜涂层的堆积密度,从而不能很好地为陶瓷隔膜起支撑作用,导致陶瓷隔膜的热收缩率增大;纳米陶瓷颗粒含量高于30重量份数时,陶瓷浆料的固含量过高,会过于粘稠,影响涂覆表现,同时降低陶瓷隔膜的透气度,增加制作成本。

[0042] 根据本发明的实施例,粘合剂含量低于5重量份数时,不能很好地起到粘合作用,导致部分层状无机材料和纳米陶瓷颗粒易脱落,造成掉粉现象;粘合剂含量高于25重量份数时,由于粘合剂本身是高分子材料,耐热性能不佳,容易导致陶瓷隔膜整体的热收缩变大。具体地,所述粘合剂可以是本领域中常规使用的粘合剂,在此不再过多赘述。

[0043] 根据本发明的实施例,助剂含量低于0.5重量份数时,不能很好地促进层状无机材料及纳米陶瓷颗粒的均匀分散;助剂含量高于3重量份数时,透气度增加严重,陶瓷隔膜的电阻增大。具体地,所述助剂可以是本领域中常规使用的助剂,在此不再过多赘述。

[0044] 根据本发明的实施例,水含量低于40重量份数时,陶瓷浆料的固含量过高,过于粘稠,层状无机材料和纳米陶瓷颗粒容易团聚,影响涂覆表现;水含量高于65重量份数时,陶瓷浆料固含量过低,涂覆的厚度不易控制。

[0045] 在本发明的另一个方面,本发明提供了一种陶瓷隔膜。根据本发明的实施例,该陶瓷隔膜包括基膜和陶瓷涂层,所述陶瓷涂层涂覆在所述基膜的外表面上,所述陶瓷涂层是通过前面所述的陶瓷浆料涂覆形成的。发明人发现,该陶瓷隔膜的热收缩程度小,稳定性好,隔膜内部不易泄露电子而引起锂离子电池出现自放电的问题。

[0046] 根据本发明的实施例,所述陶瓷涂层的厚度为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。具体地,所述陶瓷涂层的厚度可以是 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 等。由此,陶瓷涂层厚度适中,不会影响锂离子电池中离子的传输,可使锂离子电池的循环性能较好;同时,陶瓷隔膜的稳定性较佳,不易受热收缩,因而锂离子电池的稳定性好、安全性高。

[0047] 根据本发明的实施例,所述基膜的厚度为 $4\mu\text{m}\sim 16\mu\text{m}$ ,具体地,所述基膜的厚度可以是 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 或者 $16\mu\text{m}$ 等。进一步地,所述基膜的厚度可以为 $4\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ 。由此,其更容易被大颗粒、极片毛刺和枝晶刺穿,导致电池安全系数降低,涂覆本发明含有层状无机材料的陶瓷涂层浆料有助于提升隔膜整体的抗锂枝晶穿刺性能;基膜厚度大于 $16\mu\text{m}$ ,自身抗锂枝晶穿刺性能尚可,使用本发明的陶瓷浆料对于抗锂枝晶穿刺性能的提升不甚明显。

[0048] 根据本发明的实施例,陶瓷涂层可仅形成在基膜的一个表面上,也可以形成在基膜的两个相对的表面。在本发明的一些实施例中,形成陶瓷涂层的方法可以为微凹版涂布法和刮刀涂布法。

[0049] 在本发明又一个方面,本发明提供了一种锂离子电池。根据本发明的实施例,该锂离子电池包括:正极;负极;前面所述的陶瓷隔膜,所述陶瓷隔膜设置在所述正极和所述负极之间。发明人发现,该锂离子电池的安全性好,倍率性能和循环性能高,不易出现自放电的问题。

[0050] 根据本发明的实施例,该锂离子电池形状、构造、制造工艺等均不受特别限制,本领域技术人员可以根据需要选择。

[0051] 根据本发明的实施例,该锂离子电池还包括电解质,可以为液态电解质、固态电解质、或者凝胶电解质。在本发明一些实施例中,电解质为液态电解质,其浸泡所述正极、负极、以及陶瓷隔膜。除前面所述的结构以外,该锂离子电池还包括常规锂离子电池的结构,在此不再过多赘述。

[0052] 下面详细描述本发明的实施例。

[0053] 实施例1

[0054] 将15g蒙脱土、25g纳米陶瓷颗粒、5g聚甲基丙烯酸甲酯和2.5g脂肪醇聚氧乙烯醚在搅拌下均匀分散到52.5g水中,经砂磨制备成陶瓷浆料,其中,蒙脱土的径厚比为200-350,比表面积为240m<sup>2</sup>/g,平均晶片厚度小于25nm。采用乐凯胶片股份有限公司制备的厚度为5μm的聚乙烯薄膜作为基膜。制备好陶瓷浆料后,将制备的陶瓷浆料采用丝棒均匀涂覆在基膜的一个表面上,然后置于70℃烘箱中干燥,使水份挥发,得到陶瓷涂层厚度为3μm的陶瓷隔膜。

[0055] 实施例2

[0056] 将10g蒙脱土、30g纳米陶瓷颗粒、8g聚甲基丙烯酸甲酯和2g脂肪醇聚氧乙烯醚在搅拌下均匀分散到50g水中,经砂磨制备成陶瓷浆料,其中,水滑石粉的径厚比为350-400,比表面积为550m<sup>2</sup>/g,平均晶片厚度小于25nm。采用乐凯胶片股份有限公司制备的厚度为7μm的聚乙烯薄膜作为基膜。制备好陶瓷浆料后,将制备的陶瓷浆料采用丝棒均匀涂覆在基膜的一个表面上,然后置于70℃烘箱中干燥,使水份挥发,得到陶瓷涂层厚度为2.5μm的陶瓷隔膜。

[0057] 实施例3

[0058] 将5g蒙脱土、35g纳米陶瓷颗粒、3g聚甲基丙烯酸甲酯和0.5g脂肪醇聚氧乙烯醚在搅拌下均匀分散到50g水中,经砂磨制备成陶瓷浆料,其中,蒙脱土的径厚比为150-200,比表面积为150m<sup>2</sup>/g,平均晶片厚度小于25nm。采用乐凯胶片股份有限公司制备的厚度为16μm的聚乙烯薄膜作为基膜。制备好陶瓷浆料后,将制备的陶瓷浆料采用丝棒均匀涂覆在基膜的一个表面上,然后置于70℃烘箱中干燥,使水份挥发,得到陶瓷涂层厚度为2μm的陶瓷隔膜。

[0059] 实施例4

[0060] 将10g水滑石粉、30g纳米陶瓷颗粒、8g聚甲基丙烯酸甲酯和2g脂肪醇聚氧乙烯醚在搅拌下均匀分散到50g水中,经砂磨制备成陶瓷浆料,其中,水滑石粉的径厚比为350-400,比表面积为158m<sup>2</sup>/g。采用乐凯胶片股份有限公司制备的厚度为7μm的聚乙烯薄膜作为基膜。制备好陶瓷浆料后,将制备的陶瓷浆料采用丝棒均匀涂覆在基膜的一个表面上,然后置于70℃烘箱中干燥,使水份挥发,得到陶瓷涂层厚度为3μm的陶瓷隔膜。

[0061] 实施例5

[0062] 将15g蒙脱土、25g纳米陶瓷颗粒、5g聚甲基丙烯酸甲酯和2.5g脂肪醇聚氧乙烯醚在搅拌下均匀分散到52.5g水中,经砂磨制备成陶瓷浆料,其中,蒙脱土的径厚比为150-200,比表面积为240m<sup>2</sup>/g,平均晶片厚度小于25nm。采用乐凯胶片股份有限公司制备的厚度为5μm的聚乙烯薄膜作为基膜。制备好陶瓷浆料后,将制备的陶瓷浆料采用丝棒均匀涂覆在基膜的一个表面上,然后置于70℃烘箱中干燥,使水份挥发,得到陶瓷涂层厚度为3μm的陶瓷隔膜。

[0063] 实施例6

[0064] 将15g蒙脱土、25g纳米陶瓷颗粒、5g聚甲基丙烯酸甲酯和2.5g脂肪醇聚氧乙烯醚在搅拌下均匀分散到52.5g水中,经砂磨制备成陶瓷浆料,其中,蒙脱土的径厚比为350-400,比表面积为240m<sup>2</sup>/g,平均晶片厚度小于25nm。采用乐凯胶片股份有限公司制备的厚度为5μm的聚乙烯薄膜作为基膜。制备好陶瓷浆料后,将制备的陶瓷浆料采用丝棒均匀涂覆在基膜的一个表面上,然后置于70℃烘箱中干燥,使水份挥发,得到陶瓷涂层厚度为3μm的陶



瓷隔膜。

[0065] 对比例1

[0066] 将15g蒙脱土、25g纳米陶瓷颗粒、5g聚甲基丙烯酸甲酯和2.5g脂肪醇聚氧乙烯醚在搅拌下均匀分散到52.5g水中,经砂磨制备成陶瓷浆料,其中,蒙脱土的径厚比为50-100,比表面积为 $240\text{m}^2/\text{g}$ ,平均晶片厚度小于25nm。采用乐凯胶片股份有限公司制备的厚度为 $5\mu\text{m}$ 的聚乙烯薄膜作为基膜。制备好陶瓷浆料后,将制备的陶瓷浆料采用丝棒均匀涂覆在基膜的一个表面上,然后置于 $70^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥,使水份挥发,得到陶瓷涂层厚度为 $3\mu\text{m}$ 的陶瓷隔膜。

[0067] 对比例2

[0068] 将15g蒙脱土、25g纳米陶瓷颗粒、5g聚甲基丙烯酸甲酯和2.5g脂肪醇聚氧乙烯醚在搅拌下均匀分散到52.5g水中,经砂磨制备成陶瓷浆料,其中,蒙脱土的径厚比为400-500,比表面积为 $240\text{m}^2/\text{g}$ ,平均晶片厚度小于25nm。采用乐凯胶片股份有限公司制备的厚度为 $5\mu\text{m}$ 的聚乙烯薄膜作为基膜。制备好陶瓷浆料后,将制备的陶瓷浆料采用丝棒均匀涂覆在基膜的一个表面上,然后置于 $70^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥,使水份挥发,得到陶瓷涂层厚度为 $3\mu\text{m}$ 的陶瓷隔膜。

[0069] 将上述陶瓷隔膜做以下测试:

[0070] 1、锂枝晶穿透陶瓷隔膜的时间检测:采用锂箔作为两侧电极,做成对称的电池形态。在两个电极之间夹入隔膜/Cu/隔膜,然后连接到第三个电极用于铜电位测量。电解液是由1mol六氟磷酸锂中加入1g碳酸乙烯酯和1g碳酸二甲酯制备而成。在测试中,锂从阳性电极移向负极,并在在负极上沉积。用 $4\text{mA cm}^{-2}$ 的高电流密度加速锂枝晶的形成和渗透。采用蓝电系统分别监测锂沉积和铜电位。锂枝晶穿透隔膜之前, $V_{\text{Cu-Li}}>0, V_{\text{Li-Li}}>0$ ;当锂枝晶穿透陶瓷隔膜到达Cu电极, $V_{\text{Cu-Li}}$ 突降为0。用锂枝晶穿透隔膜 $V_{\text{Cu-Li}}$ 从大于0到突降为0的时间(单位s)表征隔膜的抗锂枝晶生长能力。

[0071] 2、吸液率:将陶瓷隔膜剪裁成 $40\text{mm}\times 40\text{mm}$ 的试样,将试样在 $80^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 下干燥2h,冷却后称重记为 $m_0$ ,然后将陶瓷隔膜浸入电解液中,浸泡2h后取出,其中电解液是由1mol六氟磷酸锂中加入1g碳酸乙烯酯和1g碳酸二甲酯制备而成,然后用滤纸将陶瓷隔膜表面的多余电解液吸净后称重,记为 $m_1$ ,其中吸液率 $P=(m_1-m_0)/m_0\times 100\%$ 。

[0072] 3、自放电:将陶瓷隔膜组成的铝塑软包锂离子电池充满电,在国标0.2C充放电下测定初始容量 $C_0$ ,然后在温度为 $25^\circ\text{C}$ ,相对湿度为65%的条件下放置一定时间 $t$ ,以同样条件测定放置后电池容量 $C_1$ ,按照公式自放电率 $= (C_0-C_1)/C_0\times 100\%$ ,放置时间 $t$ 分别为24h、48h和72h。

[0073] 4、离子电导率:用两片不锈钢夹住陶瓷隔膜,放在CR2032型电池壳中。在室温 $25^\circ\text{C}$ 条件下,通过电化学交流阻抗谱来测量,采用公式: $\sigma=L/SR_b$ ,其中, $L$ 为隔膜的厚度, $S$ 为不锈钢片面积, $R_b$ 为测量得出的隔膜的电阻。

[0074] 5、耐高温性能:采用热收缩率来表征陶瓷涂层覆膜样品的耐高温性能,测试方法参考GB/T 12027-2004进行,具体方法为:沿陶瓷隔膜的MD和TD方向取大于或等于 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 的样品各5片,分别沿陶瓷隔膜的MD和TD方向测量样品的实际尺寸( $L_{M0}, L_{T0}$ ),然后把样品夹在两片A4纸中间,待烘箱温度稳定后,将样品放入烘箱中, $135^\circ\text{C}$ 加热1h后取出,测量加热后的尺寸( $L_{M1}, L_{T1}$ ),通过以下公式计算分别计算MD和TD方向的热收缩率( $\eta_M, \eta_T$ ): $\eta_i =$

$(L_{i0}-L_{i1})/L_{i0} \times 100\%$ , 其中  $i=M, T$ 。

[0075] 表1各项测试数据

|  |         |         |         |         |         |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|
| 性能                                       |         | 实施例 1   | 实施例 2   | 实施例 3   | 实施例 4   |
| 锂枝晶穿透时间 (s)                              |         | 24015   | 21963   | 19813   | 20879   |
| 热收缩 $\eta_M/\eta_T$ (%)                  |         | 1.8/2.5 | 1.6/2.2 | 1.3/1.9 | 1.7/2.5 |
| 吸液率 (%)                                  |         | 81      | 85      | 76      | 73      |
| 离子电导率 ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) |         | 0.63    | 0.78    | 0.71    | 0.75    |
| 自放<br>电率<br>(%)                          | 静置 24 h | 0.14    | 0.17    | 0.21    | 0.33    |
|  | 静置 48 h | 0.23    | 0.25    | 0.30    | 0.56    |
|  | 静置 72 h | 0.53    | 0.57    | 0.65    | 0.79    |
| 性能                                       |         | 实施例 5   | 实施例 6   | 对比例 1   | 对比例 2   |
| 锂枝晶穿透时间 (s)                              |         | 23225   | 23133   | 17305   | 23968   |
| 热收缩 $\eta_M/\eta_T$ (%)                  |         | 1.8/2.6 | 1.8/2.6 | 1.4/1.6 | 3.7/4.5 |
| 吸液率 (%)                                  |         | 80      | 81      | 72      | 80      |
| 离子电导率 ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) |         | 0.65    | 0.66    | 0.72    | 0.51    |
| 自放<br>电率<br>(%)                          | 静置 24 h | 0.15    | 0.16    | 0.39    | 0.13    |
|  | 静置 48 h | 0.21    | 0.23    | 0.76    | 0.20    |
|  | 静置 72 h | 0.55    | 0.58    | 0.96    | 0.49    |

[0077] 由表1中可以看出,本发明的陶瓷浆料所制备的锂离子电池的陶瓷隔膜的抗锂枝晶穿透能力强、吸液率高、自放电率低,并且热收缩、离子电导率都较好。

[0078] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0079] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变形。

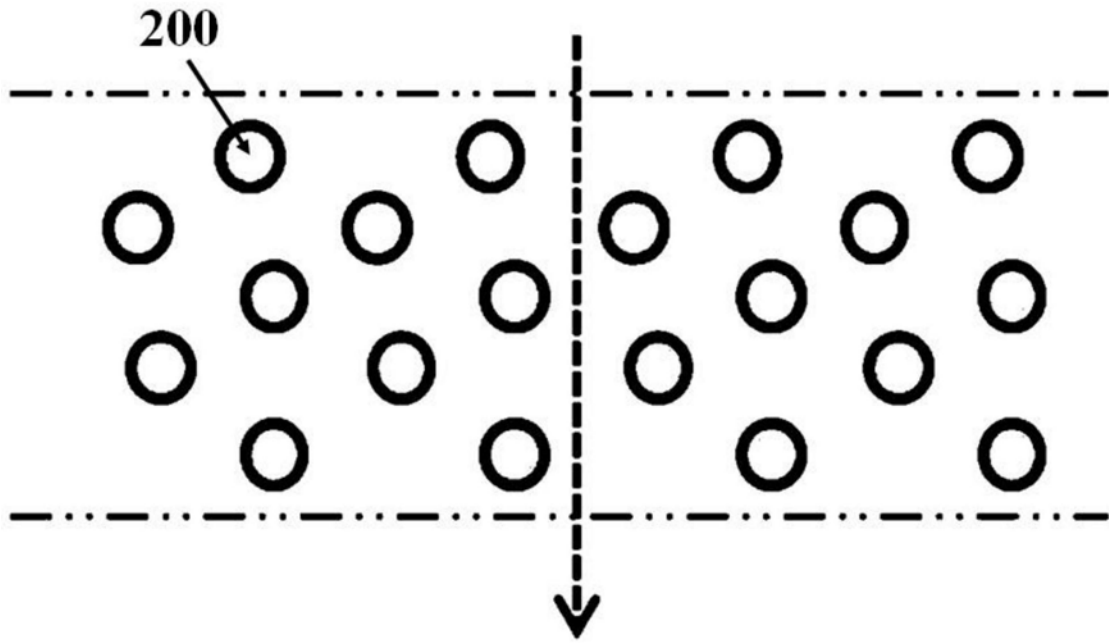


图1

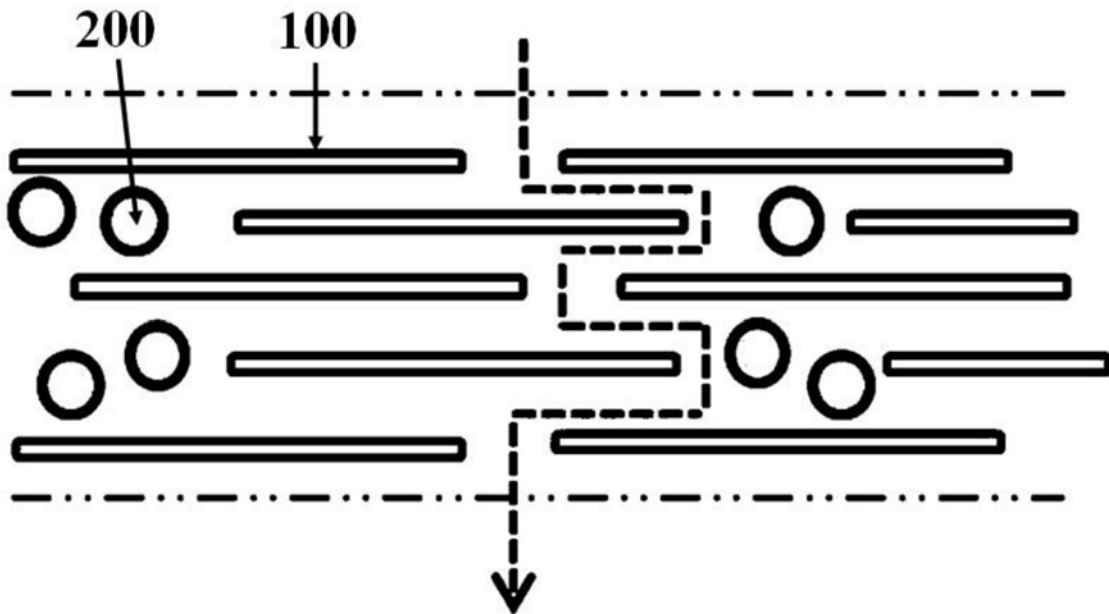


图2