201523980

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201523980 A

(43)公開日： 中華民國 104 (2015) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：103128812 (22)申請日： 中華民國 103 (2014) 年 08 月 21 日

(51)Int. Cl.： *H01M2/16 (2006.01)*

(30)優先權：2013/08/21 南韓 10-2013-0099286

(71)申請人：ＳＫＣ股份有限公司 (南韓) SKC CO., LTD. (KR)
南韓

(72)發明人：李辰雨 LEE, JIN WOO (KR)；河坪秀 HA, PYUNG SOO (KR)；鄭周永 JUNG, JOO YOUNG (KR)；吳應齊 OH, EUNG JAE (KR)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：6 共 21 頁

(54)名稱

具有高耐熱性之用於二次電池的分離器

SEPARATOR FOR SECONDARY BATTERY WITH HIGH HEAT RESISTANCE

(57)摘要

提供一種分離器，其包含一多孔性基底膜，及一耐熱層，其係置於此多孔性基底膜之至少一側上，其中，此耐熱層包含一聚偏二氟乙烯(PVDF)共聚物及一無機顆粒，且當藉由差式掃瞄量熱法(DSC)測量時，此 PVDF 共聚物具有從 10%至 40%之結晶百分率，具有高耐熱性、良好電解質可濕性，及高電源輸出，其可有效地作為用於二次電池之一分離器。

Provided is a separator comprising a porous base film and a heat-resistant layer which is disposed on at least one side of the porous base film in which the heat-resistant layer comprises a polyvinylidene fluoride (PVDF) copolymer and an inorganic particle, wherein the PVDF copolymer has a percent crystallinity of from 10% to 40% when measured by differential scanning calorimetry (DSC), having high heat resistance, good electrolyte wettability and high power output which can be effectively used as a separator for secondary battery.

TW 201523980 A

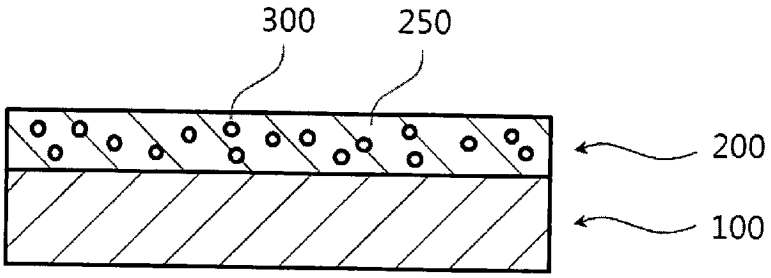

圖1

100・・・多孔性基底膜

200・・・耐熱層

250・・・PVDF 共聚物

300・・・無機顆粒

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

具有高耐熱性之用於二次電池的分離器

SEPARATOR FOR SECONDARY BATTERY WITH HIGH HEAT RESISTANCE

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係有關於一種具有高耐熱性及良好電解質可濕性之分離器，其係用於一能產生高電源輸出之二次電池。

【先前技術】

發明背景

[0002]鋰二次電池由於其等之高能量密度已被廣泛用於電氣、電子、通訊及電腦產業。鋰二次電池之應用已從用於可攜式電子裝置之小的鋰二次電池擴展到用於混合動力車、電動汽車等之高電容鋰二次電池。

[0003]二次電池具有一共同結構特徵，其包含一陰極、一陽極、一電解質、一分離器等。一分離器需使陰極與陽極分開，同時使離子傳輸。近年，分離器之穩定性已變成一重要議題，因爲具有高電容及高電源輸出之鋰二次電池已被發展。

[0004]現今，以聚烯烴爲主之膜已被廣泛用於此等電池分離器。但是，聚烯烴於高溫易熱收縮，且以機械性質而言具有缺點。因此，已企圖藉由塗覆一具有一無機顆粒及

一結合劑聚合物之多孔性聚烯烴提供一種具有改良穩定性之多孔性分離器(見韓國早期公開專利公開第2006-72065號案)。

[0005]但是，仍存在改良傳統多孔性分離器之耐熱性及電解質可濕性以達成高電容及高電源輸出之需求。

【發明內容】

發明概要

[0006]因此，本發明之一目的係提供一種具有高耐熱性及良好電解質可濕性之分離器，其係用於一具有高電容及高電源輸出之二次電池。

[0007]依據本發明之一目的，提供一種分離器，其包含一多孔性基底膜，及一耐熱層，其係置於此多孔性基底膜之至少一側上，其中，此耐熱層包含一聚偏二氟乙烯(PVDF)共聚物及一無機顆粒，且當藉由差式掃瞄量熱法(DSC)測量時，此PVDF共聚物具有從10%至40%之結晶百分率。

[0008]具有高耐熱性及良好電解質可濕性之本發明分離器可有利地用於一具有高電容及高電源輸出之二次電池。

【圖式簡單說明】

圖式簡要說明

[0009]當結合附圖時，本發明之上述及其它目的及特徵從本發明之下列說明會變明顯，此等附圖係個別顯示：

圖1：顯示依據本發明之一實施例的一分離器之截面圖；

圖2及3：依據本發明範例2之一分離器之一耐熱層的掃瞄式電子顯微圖(SEM)；

圖4：顯示包含於依據本發明範例2之一分離器之一耐熱層內之一PVDF共聚物的DSC測量數據之圖；

圖5：例示經由X-射線繞射(XRD)計算一PVDF共聚物之結晶度的方法之圖；且

圖6：顯示包含於依據本發明之一實施例之一分離器的一耐熱層內之一PVDF共聚物的DSC測量之圖。

【實施方式】

發明之詳細說明

分離器

[0010]依據本發明一實施例之一分離器的截面圖係顯示於圖1。

[0011]於依據本發明一實施例之一分離器，一耐熱層200係置於一多孔性基底膜100之一側上。

[0012]依據另一實施例，耐熱層200係不僅置於一側上，而且亦置於多孔性基底膜100之另一側上。

多孔性基底膜

[0013]多孔性基底膜100可爲用於二次電池之任何傳統多孔性膜，例如，一以聚烯烴(PO)爲主之多孔性基底膜。特別地，多孔性基底膜100可爲一單層或多層之多孔性基底膜，其係包含選自一以聚乙烯(PE)爲主之多孔性基底膜及一以聚丙烯(PP)爲主之多孔性基底膜之至少一者。

[0014]多孔性基底膜100之厚度不受特別限制，但可爲5

μm至100 μm。

[0015]再者，多孔性基底膜100之孔度不受特別限制，但可爲至少10%，較佳係至少20%，更佳係至少30%。再者，多孔性基底膜之孔度的上限係不受特別限制，但可爲75%或更低。

[0016]再者，多孔性基底膜中之孔洞尺寸係不受特限制，但可爲0.01 μm至10 μm，較佳係0.1 μm至2 μm。

耐熱層

[0017]耐熱層200係於多孔性基底膜100之至少一側形成。耐熱層200可塗覆於多孔性基底膜100上，或一膜型式製備，然後層合至多孔性基底膜100。

[0018]耐熱層200包含 一PVDF共聚物250及一無機顆粒300。

[0019]當藉由DSC測量時，PVDF共聚物可具有從10%至40%，較佳係從10%至30%之結晶百分率。當結晶百分率於該範圍內，其可賦予分離器良好耐熱性、滲透性，及電解質可濕性。

[0020]再者，PVDF共聚物可具有於18.2±0.2°之2θ值顯示一第一波峰及於19.8±0.2°之2θ值顯示一第二波峰之X-射線繞射(XRD)光譜，且第二波峰對第一波峰之面積比率(第二波峰之面積/第一波峰之面積)係0.6或更大，例如，從0.6至1.1。於XRD分析，第一波峰可爲PVDF之第一結晶之一繞射波峰，且第二波峰可爲PVDF之第二結晶之一繞射波峰。再者，第一結晶可爲PVDF共聚物之α結晶，且第二結

晶可爲PVDF共聚物之β結晶。特別地，第一波峰可爲被歸爲α(110)之一繞射波峰，且第二波峰可爲被歸爲β (200), (110)之一繞射波峰。換言之，依據本發明一實施例之PVDF共聚物可具有0.6或更大，例如，從0.6至1.1之β結晶對α結晶之比率(β結晶/α結晶)。

[0021]PVDF之α結晶具有比β結晶更穩定之結晶結構，因此，於較高溫度熔融。舉例而言，圖6顯示依據本發明一實施例之一PVDF共聚物的第一掃瞄數據，其證實一相對較不穩定之β結晶於約119.5°C熔融，而一相對較穩定之α結晶於約134.7°C熔融。因此，一膜之耐熱性於相對較穩定之α結晶之部份增加時改良。同時，相對較不穩定之β結晶促進非均勻結晶結構形成，因此，改良接觸角。因此，若β結晶對α結晶之比率超過較佳範圍時，一分離器之耐熱性會惡化。，且若此比率低於較佳範圍，其電解質可濕性會降低。

[0022]被用於本發明之共單體可爲能與PVDF形成一共聚物之任何型式。共單體之特別例子包含六氟丙烯(HFP)、氯三氟乙烯(CTFE)、四氟乙烯(TFE)、六氟丙酮(HFA)、三氟乙烯(TrFE)、六氟異丁烯(HFIB)、全氟丙基乙烯基醚(PPVE)、全氟乙基乙烯基醚(PEVE)，及此等之混合物。較佳地，共單體可爲HFP，以製備聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)(PVDF-HFP)。PVDF-HFP共聚物具有良好電解質可濕性及耐熱性。

[0023]PVDF共聚物可藉由偏二氟乙烯及一共單體以99:1至70:30，較佳係97:3至75:25，更佳係95:5至80:20之莫

耳比率共聚合而製備。

[0024]任何介電顆粒，較佳係具有高介電常數之介電顆粒，可作爲無機顆粒300。

[0025]無機顆粒之特別例子包含Al_2O_3、SiO_2、TiO_2、ZrO_2、ZnO、NiO、CaO、SnO_2、Y_2O_3、MgO、$BaTiO_3$、$CaTiO_3$、$SrTiO_3$、SiC、Li_3PO_4、$Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT)、$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$(PLZT)，及其等之混合物。

[0026]無機顆粒之尺寸係不受特別限制。但是，其平均直徑可爲，例如，0.001 μm至30 μm，較佳係0.01 μm至10 μm。當無機顆粒之平均直徑大於或等於該範圍之下限，其能避免分散性惡化。用者，當無機顆粒之平均直徑少於或等於該範圍之上限，其能藉由確保耐熱層之適當厚度而避免機械性質減少。

[0027]此外，無機顆粒之形狀係不受特別限制，但可爲，例如，球形、卵形，或不定形。

[0028]於耐熱層，無機顆粒對PVDF共聚物之重量比率可爲60:40至99:1，較佳係70:30至95:5。當無機顆粒的量大於或等於該範圍之下限，其能避免因聚合物含量增加而造成之耐熱層熱性質惡化。再者，當無機顆粒的量少於或等於上限，其能避免由於缺乏聚合物含量之抗剝離性惡化。

[0029]依據本發明一實施例之分離器可用於二次電池，較佳係用於鋰二次電池。

鋰二次電池

[0030]鋰二次電池可藉由一分離器使陽極與一陰極分

開，其後填充一電解質而製備。因此，本發明提供一種鋰二次電池，其包含一如上所述之分離器、一鋰陽極、一陰極，及一電解質。

[0031]任何傳統陰極材料可用於本發明之陰極。例如，陰極材料包含鋰及選自Co、Mn、Ni、Fe、Cu、Al、Mg、B、Cr、Zn及Ta(但不限於此等)之金屬的至少一氧化物。

[0032]任何傳統陽極材料可用於本發明之陽極。例如，陽極材料可爲活性碳、石墨等，但不限於此等。

[0033]電解質可包含一金屬鹽、一有機溶劑，及一添加劑，但不限於此等。例如，包含$LiPF_6$、$LiBF_4$及$LiN(SO_2CF_3)_2$之至少一者的一鋰鹽可用於此金屬鹽。鋰鹽以外之其它金屬鹽可單獨或組合使用。於本發明，例如，包含以碳酸酯、酯，及磷酸酯爲主之有機溶劑的至少一者之一有機溶劑可被使用。代表性之以碳酸酯爲主之有機溶劑包含丙烯碳酸酯(PC)、乙烯碳酸酯(EC)、乙基甲基碳酸酯(EMC)、二乙基碳酸酯(DEC)、二甲基碳酸酯(DMC)、二丙基碳酸酯(DPC)等。

[0034]下列範例僅係用於例示之目的而提供，且並不打算用以限制本發明之範圍。

分離器之製備例

步驟1)合成 PVDF共聚物

[0035]呈200:1之體積比率的$CFCl_2CF_2Cl$(99%，R-113，Aldrich)及二異丙基過氧二碳酸酯(Hosung Chemex)，作爲一起始劑，被引至一已冷卻至從-10°C至20°C之溫度的反應

品，且反應器維持於氮氛圍下。

[0036]當反應器使用一磁性攪拌器攪拌時，添加VDF($CH_2=CF_2$，98%，Apollo Scientific)及HFP($CF_3CF=CF_2$，99%，3M)以起始聚合反應。

[0037]聚合反應完全時，溶劑部份自反應混合物移除。其後，剩餘之反應混合物以醇清洗，且於60°C乾燥24小時，獲得一PVDF-HFP共聚物。

步驟2)製備多孔性基底膜

[0038]一多孔性聚乙烯膜(SK Innovation)被作爲本發明之一多孔性基底膜。

步驟3)製備耐熱層

[0039]步驟1)獲得之PVDF共聚物溶於35°C之丙酮持續約15小時，製備一聚合物溶劑。氧化鋁粉末(AKP-3000，Sumitomo Chemical)添加至聚合物溶劑，其中，聚合物溶劑對氧化鋁粉末之重量比率係1:9。混合物藉由球磨摻合，獲得一漿料。漿料中所含之氧化鋁粉末的平均顆粒尺寸使用一雷射顆粒尺寸分析器(Mastersizer 3000系統，Malvern)分析爲0.8 μm。

[0040]步驟2)獲得之多孔性基底膜係以因此製備之漿料浸塗，然後，於60°C乾燥，形成一具有4 μm厚度之耐熱層。

[0041]因此形成之耐熱層的一些掃瞄式電子顯微圖(SEM)影像(JSM-6701F，Jeol)顯示於圖2及3。

[0042]因此，獲得具有置於多孔性基底膜上之耐熱層的

一分離器。

評估分離器

[0043]重複製備例之程序，除了用於共聚合反應之VDF對HFP的莫耳比率係如下之表1中所指示般改變，製備每一分離器(範例1至3及比較例1至3)。

[0044]然後，測量每一分離器之性能，包含PVDF共聚物之結晶度及結晶比率及分離器之熱收縮及電解質可濕性，其結果係顯示於下之表1中。再者，本發明範例2製備之分離器的耐熱層之掃瞄式電子顯微圖(SEM)影像係顯示於圖2及3，且其內所含之PVDF共聚物之DSC測量數據結果係顯示於圖4。

[0045]此外，不具有耐熱層之一可購得的PE分離器(SK Innovation)亦被分析，且結果係顯示於下之表1中(比較例4)。

(1)結晶度

[0046]範例及比較例製備之每一PVDF共聚物之結晶度係使用一差式掃瞄量熱器(DSC-Q2000，TA instruments)分析。特別地，溫度係以10°C/分鐘之速率從室溫升至200°C，降低至-70°C，然後，再次以10°C/分鐘之速率上升，藉由使熔融焓應用於下列方程式而計算結晶度：

結晶度(%) = $(\Delta H / \Delta H_O) \times 100$

其中，ΔH係被測試之一PVDF共聚物的熔融熱(J/g)，且ΔH_O係具有100%結晶度之一參考PVDF共聚物之熔融熱(104.5 J/g)。

(2)熱收縮

[0047]範例及比較例獲得之每一分離器切成一100 mm x 100 mm之矩形物，且每一樣品接受於150°C之熱處理1小時。其後，熱處理後之每一樣品的面積被測量，且熱收縮比率係藉由使測得之面積與其原始尺寸作比較而計算。

[0048]熱收縮比率(%)=((處理前之面積-處理後之面積)/處理前之面積)x100

(3)結晶比率

[0049]X-射線繞射(XRD)係使用具有設定爲從5至50°之繞射角範圍(2θ)之一XRD系統(Ultima IV，Rigaku)對範例及比較例獲得之每一PVDF共聚物實施。於2θ=18.2±0.2°出現之第一波峰及於2θ=19.8±0.2°出現之第二波峰的面積係自XRD分析結果計算(見圖5) 。以此數據爲基礎，第一結晶對第二結晶之結晶比率係自如下之方程式計算，其中，獲得之數據係以Jade軟體(Rigaku)處理，且波峰面積係依據Pearson VII功能計算。

[0050]β結晶/α結晶之比率=第二波峰之面積/第一波峰之面積

(4)電解質可濕性

[0051]範例及比較例獲得之每一分離器浸漬於一電解質中，重量變化被測量。於EC/EMC內之1M的$LiPF_6$溶液被作爲一電解質。

電解質可濕性(%)=(浸漬於電解質後之重量/起始重量)x100

[表1]

樣品	莫耳比率 VDF/HFP	結晶度 (%)	無機含量 (重量%)	Tm (°C)	β結晶/α結晶之比率	熱收縮 (%)	電解質可濕性 (%)	整體
比較例1	100/0	46.4	90	160.1	0.56	15	178	Δ
比較例2	98/2	41.5	90	149.8	0.58	17	182	Δ
範例1	95/5	37.8	90	141.7	0.72	17	203	O
範例2	90/10	28.6	90	132.0	0.82	16	225	O
範例3	80/20	12.0	90	125.6	0.90	24	231	O
比較例3	70/30	5.1	90	107.3	1.28	57	230	X
比較例4	-	-	-	-	-	90	165	X

[0052]如表1所示，具有範圍從10%至40%，較佳係10%至30%，之結晶度的於範例1至3製備之分離器展現優異耐熱性(熱收縮)及電解質可濕性。

[0053]再者，當β結晶對α結晶之比率於0.6至1.1之範圍時，分離器樣品顯示優異耐熱性及電解質可濕性。

[0054]雖然本發明已關於上述特別實施例作說明，但需認知熟習此項技藝者對本發明所作之各種修改及改變亦落於藉由所附申請專利範圍界定之本發明範圍內。

【符號說明】

100...多孔性基底膜　　250...PVDF共聚物

200...耐熱層　　300...無機顆粒

201523980
201523980

發明摘要

※ 申請案號：103128812

※ 申請日：103.8.21　　※IPC 分類：　H01M 2/16 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具有高耐熱性之用於二次電池的分離器

SEPARATOR FOR SECONDARY BATTERY WITH HIGH HEAT RESISTANCE

【中文】

提供一種分離器，其包含一多孔性基底膜，及一耐熱層，其係置於此多孔性基底膜之至少一側上，其中，此耐熱層包含一聚偏二氟乙烯(PVDF)共聚物及一無機顆粒，且當藉由差式掃瞄量熱法(DSC)測量時，此PVDF共聚物具有從10%至40%之結晶百分率，具有高耐熱性、良好電解質可濕性，及高電源輸出，其可有效地作爲用於二次電池之一分離器。

【英文】

Provided is a separator comprising a porous base film and a heat-resistant layer which is disposed on at least one side of the porous base film in which the heat-resistant layer comprises a polyvinylidene fluoride (PVDF) copolymer and an inorganic particle, wherein the PVDF copolymer has a percent crystallinity of from 10% to 40% when measured by differential scanning calorimetry (DSC), having high heat resistance, good electrolyte wettability and high power output which can be effectively used as a separator for secondary battery.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100...多孔性基底膜
200...耐熱層
250...PVDF共聚物
300...無機顆粒

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

申請專利範圍

1. 一種分離器，包含一多孔性基底膜，及一耐熱層，其係置於該多孔性基底膜之至少一側上，其中，該耐熱層包含一聚偏二氟乙烯(PVDF)共聚物及一無機顆粒，且當藉由差式掃瞄量熱法(DSC)測量時，該PVDF共聚物具有從10%至40%之結晶百分率。
2. 如請求項1之分離器，其中，該PVDF共聚物具有從10%至30%之結晶百分率。
3. 如請求項1之分離器，其中，該PVDF共聚物之一X-射線繞射(XRD)光譜顯示於18.2±0.2°之2θ值的一第一波峰及於19.8±0.2°之2θ的一第二波峰，且該第二波峰對該第一波峰之面積比率係從0.6至1.1。
4. 如請求項3之分離器，其中，該第一波峰係被歸爲α結晶之一繞射波峰，且該第二波峰係被歸爲β結晶之一繞射波峰。
5. 如請求項1之分離器，其中，該PVDF共聚物係藉由呈97:3至75:25之莫耳比率的偏二氟乙烯及一共聚物共聚合反應而製備。
6. 如請求項1之分離器，其中，該PVDF共聚物係聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)。
7. 如請求項1之分離器，其中，該無機顆粒係選自由Al_2O_3、SiO_2、TiO_2、ZrO_2、ZnO、NiO、CaO、SnO_2、Y_2O_3、MgO、$BaTiO_3$、$CaTiO_3$、$SrTiO_3$、SiC、Li_3PO_4、

$Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT)、$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$(PLZT)，及該等之混合物所組成之組群。

8. 如請求項1之分離器，其中，該耐熱層包含呈70:30至95:5之重量比率的該無機顆粒及該PVDF共聚物。

9. 一種鋰二次電池，包含如請求項1至8中任一項之分離器。

圖式

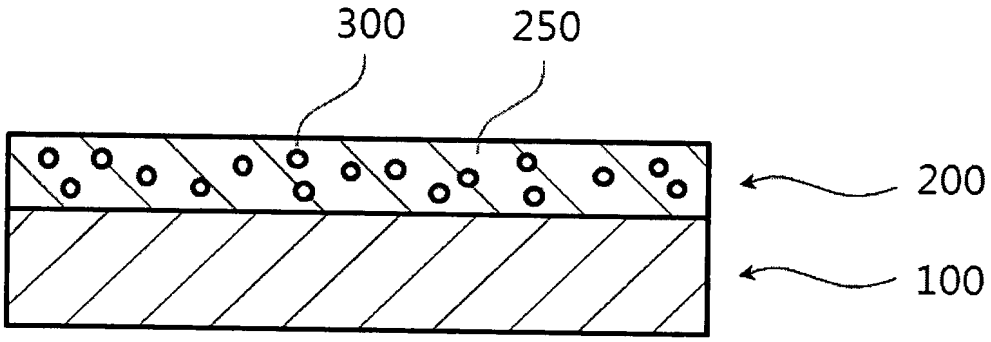

圖1