

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 2/16

H01M 10/40 B01D 71/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99815869.0

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1173424C

[22] 申请日 1999.12.16 [21] 申请号 99815869.0

[30] 优先权

[32] 1998.12.17 [33] US [31] 09/215,029

[32] 1999.9.21 [33] US [31] 09/399,967

[32] 1999.11.23 [33] US [31] 09/447,901

[86] 国际申请 PCT/US1999/030136 1999.12.16

[87] 国际公布 WO2000/036670 英 2000.6.22

[85] 进入国家阶段日期 2001.7.25

[71] 专利权人 摩泰克公司

地址 美国亚利桑那

[72] 发明人 应琦琮 S·A·卡尔松

T·A·斯科希姆

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

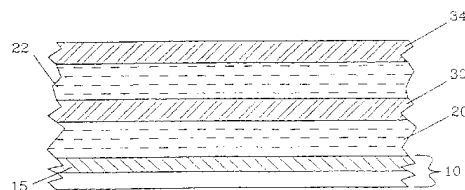
代理人 陈季壮

权利要求书 24 页 说明书 45 页 附图 6 页

[54] 发明名称 电化学电池的隔片的防护涂层

[57] 摘要

本发明涉及用于电化学电池的包括(i)两个微孔性假勃姆石层和(ii)夹在两个微孔性假勃姆石层之间的包括聚合物的防护涂层的隔片;包括该隔片的电解质元件;包括该隔片的电流产生型电池;和制造该隔片、电解质元和电池的方法。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 用于电流产生型电池的隔片，其中该隔片包括(i)至少一个微孔性假勃姆石层和与之接触的(ii)至少一个包括聚合物的防护涂层。。

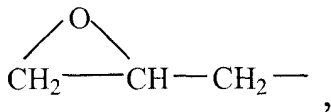
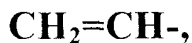
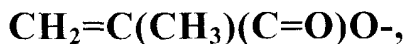
2. 权利要求 1 的隔片，其中隔片包括：(i)两个微孔性拟假勃姆石层；和(ii)夹在该微孔性假勃姆石层之间的包括聚合物的防护涂层，其中假勃姆石层可以相同或不同。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片，其中防护涂层的聚合物包括通过从具有下式的单体或大单体中选择的一种或多种单体或大单体的聚合反应所形成的一种或多种结构部分：

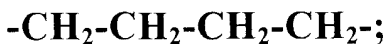
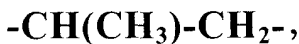
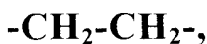


其中：

R^1 在每种情况下是相同的或不同的并选自：



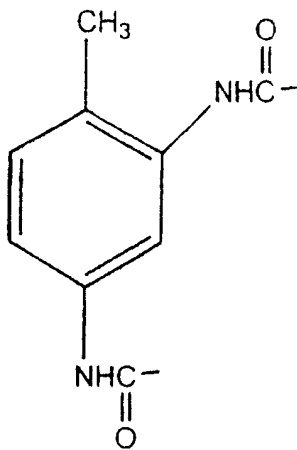
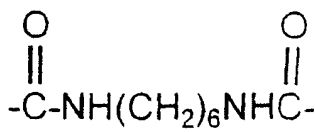
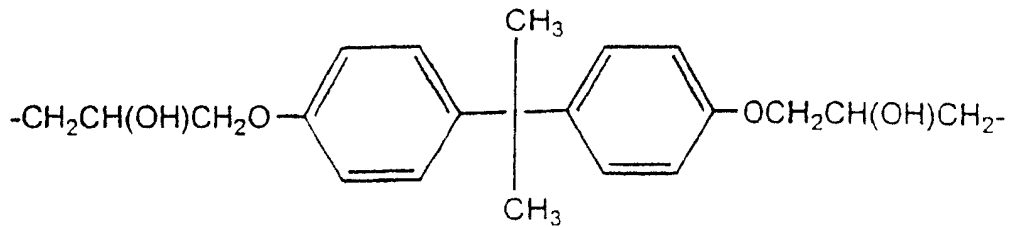
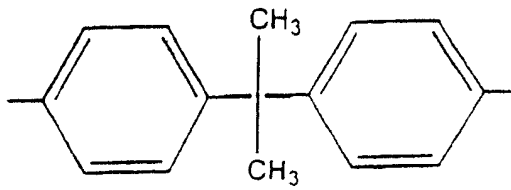
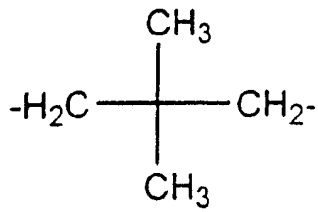
R^2 在每种情况下是相同的或不同的并选自



R^3 在每种情况下是相同或不同的并选自以下这些

氰基，甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，己基，2-乙基己基，癸基，十二烷基，苯基，丁基苯基，辛基苯基，壬基苯基， R^1 ， $-X-(OR^2)_m-R^1$ ， $-Y[(OR^2)_o R^1]_2$ ， $-Z[(OR^2)_p-R^1]_3$ ；

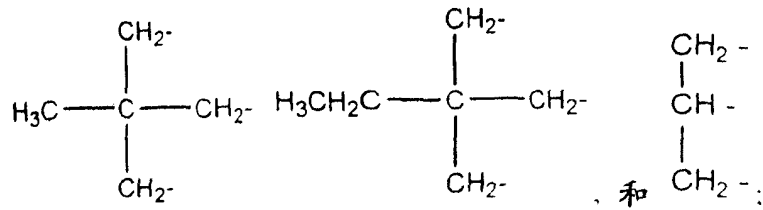
X是选自以下的二价基团:



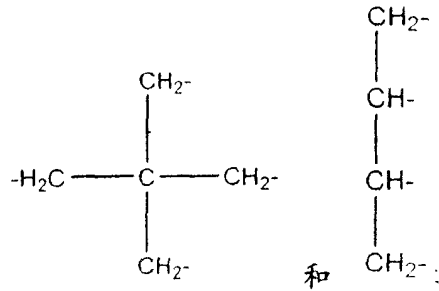
和

$-(\text{CH}_2)_r-$, 其中r是3, 4或6;

Y选自以下的三价基团:



Z 是选自以下的四价基团:



m是0到100范围内的一个整数;

n是0到100范围内的一个整数;

o是0到100范围内的一个整数; 和,

p是0到100范围内的一个整数。

4. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片, 其中防护涂层的聚合物包括通过从丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 烯烃, 环氧化物, 乙烯醇, 乙烯醚, 和脲烷中选择的一种或多种单体或大单体的聚合反应所形成的一种或多种结构部分。

5. 权利要求 4 的隔片, 其中烯烃单体选自乙烯, 丙烯, 丁烯, 戊烯, 己烯, 辛烯, 和苯乙烯。

6. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片, 其中该防护涂层的聚合物包括由一种或多种丙烯酸酯单体或大单体结构部分的聚合反应形成的一个或多个结构部分, 该丙烯酸酯选自聚乙二醇二丙烯酸酯, 聚丙二醇二丙烯酸酯, 乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯, 乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯, 乙氧基化脂肪族脲烷丙烯酸酯, 乙氧基化烷基酚丙烯酸酯, 和丙烯酸烷基酯。

7. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片，其中防护涂层的聚合物选自聚丙烯酸酯类，聚甲基丙烯酸酯，聚烯烃类，聚氨酯类，聚乙烯基醚，聚乙烯基吡咯烷酮，丙烯腈-丁二烯橡胶，苯乙烯-丁二烯橡胶，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯，磺化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段聚合物，和它们的混合物。

8. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片，其中该聚合物具有大于 10,000 的分子量。

9. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片，其中该聚合物具有大于 50,000 的分子量。

10. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片，其中该防护涂层具有 0.2 微米 - 20 微米的厚度。

11. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片，其中该防护涂层具有 0.5 微米 - 10 微米的厚度。

12. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片，其中该防护涂层具有 0.5 微米 - 5 微米的厚度。

13. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片，其中该防护涂层进一步包括颜料。

14. 权利要求 13 的隔片，其中防护涂层的颜料选自胶态氧化硅，无定形硅石，表面处理硅石，胶体氧化铝，无定形的矾土，导电性炭黑，氧化锡，氧化钛和聚乙烯珠粒。

15. 权利要求 13 的隔片，其中聚合物和颜料以 1:10 到 10:1 的重量比存在于防护涂层中。

16. 权利要求 13 的隔片，其中聚合物和颜料以 1:4 到 6:1 的重量比存在于防护涂层中。

17. 权利要求 13 的隔片，其中聚合物和颜料以 1:3 到 4:1 的重量比存在于防护涂层中。

18. 权利要求 13 的隔片，其中防护涂层的颜料具有 10 纳米 - 10,000 纳米的粒度。

19. 权利要求 13 的隔片，其中防护涂层的颜料具有 20 纳米 - 6,000

纳米的粒度。

20. 权利要求 13 的隔片,其中防护涂层的颜料具有 50 纳米 - 3,000 纳米的粒度。

21. 权利要求 13 的隔片,其中防护涂层的颜料具有一定的粒度,和该微孔性假勃姆石层具有小于该粒度的平均孔径。

22. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片,其中假勃姆石层具有 0.02 - 2.0 cm³/g 的孔隙容量。

23. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片,其中假勃姆石层具有 0.3 - 1.0 cm³/g 的孔隙容量。

24. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片,其中假勃姆石层具有 0.4 - 0.7 cm³/g 的孔隙容量。

25. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片,假勃姆石层具有 1 纳米 - 300 纳米的平均孔径。

26. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片,假勃姆石层具有 2 纳米 - 30 纳米的平均孔径。

27. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片,假勃姆石层具有 3 纳米 - 10 纳米的平均孔径。

28. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片,其中该假勃姆石层具有 1 微米 - 50 微米的厚度。

29. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片,其中该假勃姆石层具有 1 微米 - 25 微米的厚度。

30. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片,其中该假勃姆石层具有 2 微米 - 15 微米的厚度。

31. 权利要求 1 或权利要求 2 的隔片,其中该假勃姆石层进一步包括粘结剂。

32. 权利要求 31 的隔片,其中粘结剂以相当于假勃姆石的 5-70wt%的量存在于假勃姆石层中。

33. 权利要求 31 的隔片,其中粘结剂选自聚乙烯醇,聚氧化乙烯,聚乙烯基吡咯烷酮,它们的共聚物,和它们的混合物。

34. 用于电流产生型电池的隔片，其中该隔片包括(i)至少一个微孔性假勃姆石层，与之接触的(ii)至少一个包括聚合物和硅石颜料的防护涂层。

35. 权利要求 34 的隔片，其中硅石颜料是疏水性硅石。

36. 用于电流产生型电池的电解质元件，其中电解物元件包括：

(a) 隔片；和，

(b) 电解质；

其中该隔片包括：

(i) 至少一个微孔性假勃姆石层；与之接触的(ii)至少一个包括聚合物的防护涂层；和包含在隔片的孔隙中的电解质。

37. 权利要求 36 的电解质元件，其中该隔片包括：

(i) 两个微孔性假勃姆石层；和

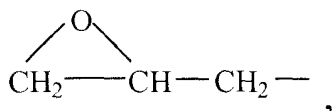
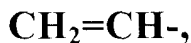
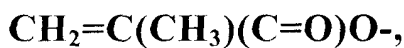
(ii) 夹在两个微孔性假勃姆石之间的包括聚合物的防护涂层，其中该假勃姆石层可以相同或不同；和该电解质包含在隔片的孔隙中。

38. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中防护涂层的聚合物包括通过从具有下式的单体或大单体中选择的一种或多种单体或大单体的聚合反应所形成的一种或多种结构部分：

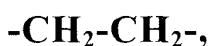


其中：

R^1 在每种情况下是相同的或不同的并选自：



R^2 在每种情况下是相同的或不同的并选自



$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

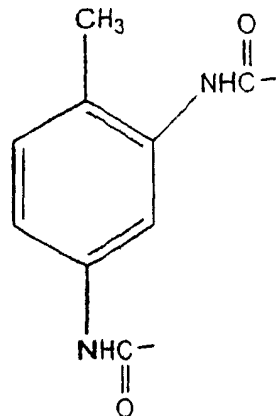
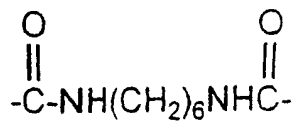
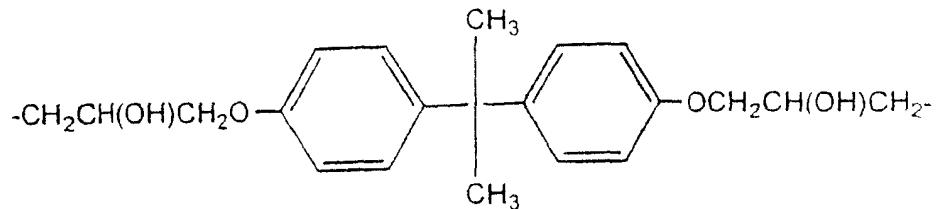
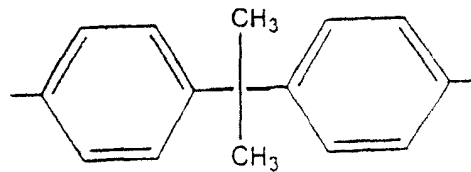
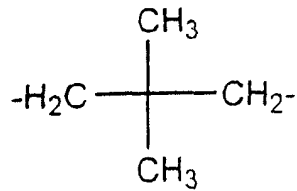
$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-$,

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

R^3 在每种情况下是相同或不同的并选自以下这些

氟基, 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 己基, 2-乙基己基, 癸基, 十二烷基, 苯基, 丁基苯基, 辛基苯基, 壬基苯基, R^1 ,
 $-\text{X}-(\text{OR}^2)_m-\text{R}^1$, $-\text{Y}[(\text{OR}^2)_o \text{R}^1]_2$, $-\text{Z}[(\text{OR}^2)_p-\text{R}^1]_3$;

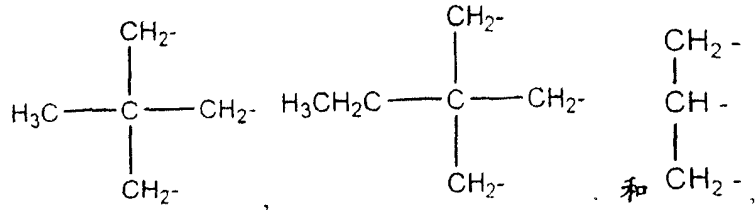
X是选自以下的二价基团:



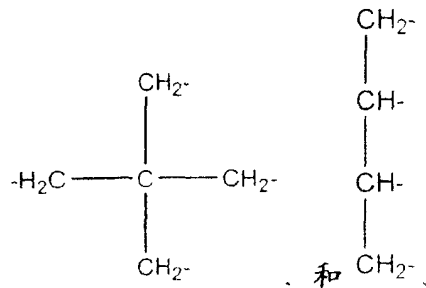
, 和

$-(\text{CH}_2)_r-$ ，其中 r 是 3, 4 或 6;

Y 选自以下的三价基团:



Z 是选自以下的四价基团:



m 是 0 到 100 范围内的一个整数;

n 是 0 到 100 范围内的一个整数;

o 是 0 到 100 范围内的一个整数; 和,

p 是 0 到 100 范围内的一个整数。

39. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中该防护涂层的聚合物包括由一种或多种丙烯酸酯单体或大单体结构部分的聚合反应形成的一个或多个结构部分，该丙烯酸酯选自聚乙二醇二丙烯酸酯，聚丙二醇二丙烯酸酯，乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯，乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯，乙氧基化脂肪族脲烷丙烯酸酯，乙氧基化烷基酚丙烯酸酯，和丙烯酸烷基酯。

40. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中防护涂层的聚合物选自聚丙烯酸酯类，聚甲基丙烯酸酯，聚烯烃类，聚氨酯类，聚乙烯基醚，聚乙烯基吡咯烷酮，丙烯腈-丁二烯橡胶，苯乙烯-丁二

烯橡胶，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯，磺化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段聚合物，和它们的混合物。

41. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中该聚合物具有大于 10,000 的分子量。

42. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中该聚合物具有大于 50,000 的分子量。

43. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中该防护涂层具有 0.2 微米 - 20 微米的厚度。

44. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中该防护涂层具有 0.5 微米 - 10 微米的厚度。

45. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中该防护涂层具有 0.5 微米 - 5 微米的厚度。

46. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中电解质元件的防护涂层进一步包括颜料。

47. 权利要求 46 的电解质元件，其中防护涂层的颜料选自胶态氧化硅，无定形硅石，表面处理硅石，胶体氧化铝，无定形的矾土，导电性炭黑，氧化锡，氧化钛和聚乙烯珠粒。

48. 权利要求 46 的电解质元件，其中防护涂层的颜料是疏水性硅石。

49. 权利要求 46 的电解质元件，其中聚合物和颜料以 1:10 到 10:1 的重量比存在于防护涂层中。

50. 权利要求 46 的电解质元件，其中聚合物和颜料以 1:4 到 6:1 的重量比存在于防护涂层中。

51. 权利要求 46 的电解质元件，其中聚合物和颜料以 1:3 到 4:1 的重量比存在于防护涂层中。

52. 权利要求 46 的电解质元件，其中防护涂层的颜料具有 10 纳米 - 10,000 纳米的粒度。

53. 权利要求 46 的电解质元件，其中防护涂层的颜料具有 20 纳米 - 6,000 纳米的粒度。

54. 权利要求 46 的电解质元件，其中防护涂层的颜料具有 50 纳米 - 3,000 纳米的粒度。

55. 权利要求 46 的电解质元件，其中防护涂层的颜料具有一定的粒度，和该微孔性假勃姆石层具有小于该粒度的平均孔径。

56. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中假勃姆石层具有 $0.02 - 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔隙容量。

57. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，假勃姆石层具有 1 纳米 - 300 纳米的平均孔径。

58. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中该假勃姆石层进一步包括粘结剂。

59. 权利要求 58 的电解质元件，其中粘结剂以相当于假勃姆石的 5-70wt% 的量存在于假勃姆石层中。

60. 权利要求 58 的电解质元件，其中粘结剂选自聚乙烯醇，聚氧化乙烯，聚乙烯基吡咯烷酮，它们的共聚物，和它们的混合物。

61. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中电解质包括选自液体电解质，凝胶聚合物电解质，和固相聚合物电解质的一种或多种电解质。

62. 权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件，其中该电解质是液体电解质剂。

63. 用于电流产生型电池的隔片的制造方法，该隔片包括：(i)至少一种微孔性假勃姆石层，和与之接触的(ii)至少一种包括聚合物的防护涂层；

其中该方法包括以下步骤：

(a)在基片上涂敷第一液体混合物 A，它包括假勃姆石溶胶；或者，在基片上涂敷第一液体混合物 B，它包括一种或多种聚合物、单体或大单体，以形成第一涂层；

(b)干燥在步骤(a)中所形成的第一涂层以形成微孔性假勃姆石层，如果第一液体混合物 A 用于步骤(a)的话，或者另外，干燥在步骤(a)中形成的第一涂层以形成防护涂层，如果第一液体混合物 B 用于步骤

(a)中，以形成干燥的第一涂层；

(c)在步骤(b)中形成的涂层上涂敷包括一种或多种聚合物、单体或大单体的第二液体混合物 B'以形成第二涂层，如果在步骤(b)中形成微孔性假勃姆石层的话，或另外，在步骤(b)中所形成的涂层上涂敷包括假勃姆石溶胶的第二液体混合物 A'，如果在步骤(b)中形成防护涂层的话，从而形成第二涂层；和

(d)干燥在步骤(c)中形成的第二涂层以形成防护涂层，如果第二液体混合物 B'用于步骤(c)中，或另外，形成微孔性假勃姆石层，如果第二液体混合物 A'用于步骤(c)的话，从而形成了干燥的第二涂层。

64. 权利要求 63 的方法，其中，在步骤(d)之后，重复进行步骤(a)和(b)以形成第三涂层。

65. 权利要求 63 的方法，其中，在步骤(d)之后，重复进行步骤(a)，(b)，(c)和(d)以形成第三涂层和第四涂层。

66. 权利要求 63，64 或 65 中任何一项的方法，其中，在形成该防护涂层之后，还有一个通过使用能源来固化所述防护涂层以形成固化防护涂层的步骤。

67. 权利要求 66 的方法，其中固化是通过使用选自以下的能源来实施：加热，紫外线，可见光，红外辐射，和电子束辐射。

68. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中用于形成防护涂层的聚合物、单体和大单体具有太大的分子量以致于无法浸渍到微孔性假勃姆石层的孔隙中。

69. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中用于形成防护涂层的聚合物、单体和大单体具有大于 2000 的分子量。

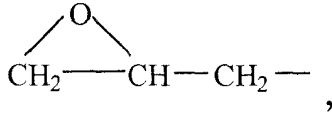
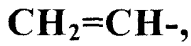
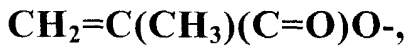
70. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中用于形成防护涂层的聚合物、单体和大单体具有大于 5000 的分子量。

71. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中用于形成防护涂层的一种或多种单体和大单体选自具有下式的单体或大单体：

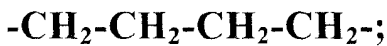
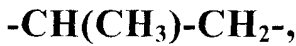
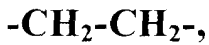


其中：

R^1 在每种情况下是相同的或不同的并选自:



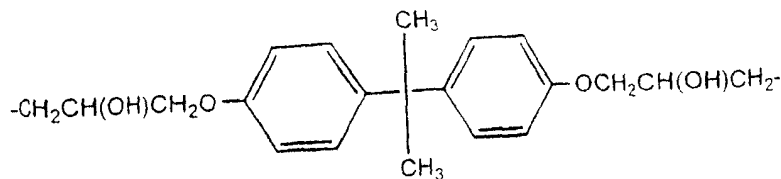
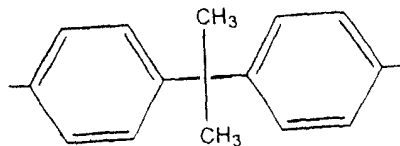
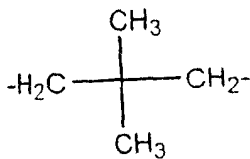
R^2 在每种情况下是相同的或不同的并选自

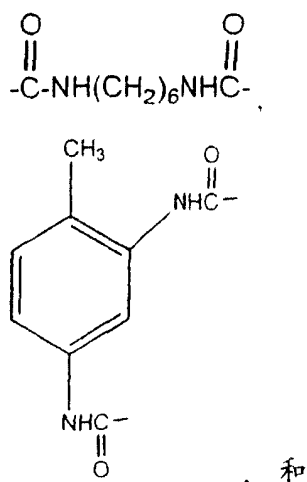


R^3 在每种情况下是相同或不同的并选自以下这些

氰基, 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 己基, 2-乙基己基, 癸基, 十二烷基, 苯基, 丁基苯基, 辛基苯基, 壬基苯基, R^1 , $-X-(OR^2)_m-R^1$, $-Y[(OR^2)_o R^1]_2$, $-Z[(OR^2)_p-R^1]_3$;

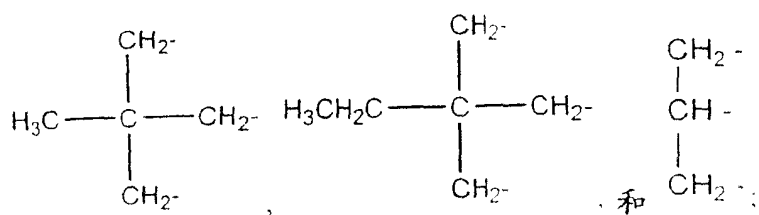
X是选自以下的二价基团:



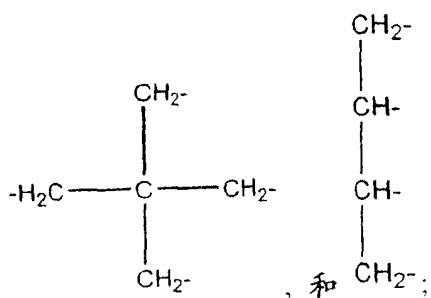


$-(\text{CH}_2)_r-$, 其中r是3, 4或6;

Y选自以下的三价基团:



Z 是选自以下的四价基团:



m是0到100范围内的一个整数;

n是0到100范围内的一个整数;

o是0到100范围内的一个整数; 和,

p是0到100范围内的一个整数。

72. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中用于形成防护涂层的一种或多种单体或大单体是丙烯酸酯，后者选自聚乙二醇二丙烯酸酯，聚丙二醇二丙烯酸酯，乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯，乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯，乙氧基化脂肪族脲烷丙烯酸酯，乙氧基化烷基酚丙烯酸酯和丙烯酸烷基酯。

73. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中该聚合物具有大于 10,000 的分子量。

74. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中该聚合物具有大于 50,000 的分子量。

75. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，液体混合物 B 或 B'含有一种聚合物。

76. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中液体混合物 B 或 B'的一种或多种聚合物是选自聚丙烯酸酯类，聚甲基丙烯酸酯，聚烯烃类，聚氨酯类，聚乙烯醚，聚乙烯吡咯烷酮，丙烯腈-丁二烯橡胶，苯乙烯-丁二烯橡胶，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯，磺化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段聚合物，和它们的混合物。

77. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中该液体混合物 B 或 B'进一步包括一种或多种选自水，丙酮，丁酮，乙腈，苯，甲苯，四氢呋喃，二噁烷，氯仿，戊烷，己烷，环己烷，乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸丁酯，和二氯甲烷的溶剂。

78. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，包括一种或多种聚合物、单体或大单体的液体混合物 B 或 B'进一步包括颜料。

79. 权利要求 78 的方法，其中防护涂层的颜料选自胶态氧化硅，无定形硅石，表面处理硅石，胶体氧化铝，无定形的矾土，导电性炭黑，氧化锡，氧化钛和聚乙烯珠粒。

80. 权利要求 75 或权利要求 77 的方法，其中包括一种或多种聚合物、单体或大单体的液体混合物 B 或 B'具有 15cP 至 5000cP 的粘度。

81. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中包括假勃姆

石溶胶的液体混合物 A 或 A'进一步包括粘结剂。

82. 权利要求 81 的方法，其中粘结剂以相当于假勃姆石重量的 5-70wt% 的量存在于假勃姆石层中。

83. 权利要求 81 的方法，其中粘结剂选自聚乙烯醇，聚氧化乙烯，聚乙烯基吡咯烷酮，它们的共聚物，和它们的混合物。

84. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中该假勃姆石层具有 1 微米 - 50 微米的厚度。

85. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中该防护涂层具有 0.2 微米 - 20 微米的厚度。

86. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中该防护涂层具有 0.5 微米 - 10 微米的厚度。

87. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中该防护涂层具有 0.5 微米 - 5 微米的厚度。

88. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，在步骤(d)之后，进一步包括从基片上剥离所述隔片的步骤。

89. 权利要求 63、64 或 65 中任何一项的方法，其中基片的至少一个最外层表面包括阴极活性层和步骤(a)的第一液体混合物被涂敷在阴极活性层上。

90. 用于电流产生型电池的电解质元件的制造方法，其中电解物元件包括隔片，该隔片包括：

(i)至少一个微孔性假勃姆石层；与之接触的(ii)至少一个包括聚合物的防护涂层；

其中该方法包括以下步骤：

(a)在基片上涂敷第一液体混合物 A，它包括假勃姆石溶胶；或者，在基片上涂敷第一液体混合物 B，它包括一种或多种聚合物、单体或大单体，以形成第一涂层；

(b)干燥在步骤(a)中所形成的第一涂层以形成微孔性假勃姆石层，如果第一液体混合物 A 用于步骤(a)的话，或者另外，干燥在步骤(a)中形成的第一涂层以形成防护涂层，如果第一液体混合物 B 用于步骤

(a)中，以形成干燥的第一涂层；

(c)在步骤(b)中形成的涂层上涂敷包括一种或多种聚合物、单体或大单体的第二液体混合物 B'以形成第二涂层，如果在步骤(b)中形成微孔性假勃姆石层的话，或另外，在步骤(b)中所形成的涂层上涂敷包括假勃姆石溶胶的第二液体混合物 A'，如果在步骤(b)中形成防护涂层的话，从而形成第二涂层；和

(d)干燥在步骤(c)中形成的第二涂层以形成防护涂层，如果第二液体混合物 B'用于步骤(c)中，或另外，形成微孔性假勃姆石层，如果第二液体混合物 A'用于步骤(c)的话，从而形成了干燥的第二涂层；和

(e)将前面步骤中形成的结构的表面与电解质接触，据此引起电解质灌注到隔片的孔隙中。

91. 权利要求 90 的方法，其中，在步骤(d)之后，重复进行步骤(a)和(b)以形成第三涂层。

92. 权利要求 90 的方法，其中，在步骤(d)之后，重复进行步骤(a)，(b)，(c)和(d)以形成第三涂层和第四涂层。

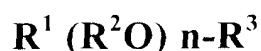
93. 权利要求 90，91 或 92 中任一项的方法，在步骤(d)之后和在步骤(e)之前，进一步包括从基片上剥离所述涂层的步骤。

94. 权利要求 90、91 或 92 中任何一项的方法，其中在形成防护涂层之后和在步骤(e)之前，还有一个通过使用能源来固化该防护涂层以形成固化防护涂层的步骤。

95. 权利要求 94 的方法，其中固化是通过使用选自以下的能源来实施：加热，紫外线，可见光，红外辐射，和电子束辐射。

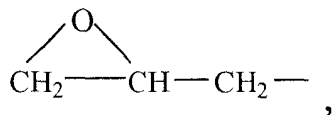
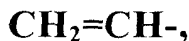
96. 权利要求 90、91 或 92 中任何一项的方法，其中基片的至少一个最外层表面包括阴极活性层和步骤(a)的第一液体混合物被涂敷在阴极活性层上。

97. 权利要求 90、91 或 92 中任何一项的方法，其中用于形成防护涂层的该单体和大单体选自具有下式的单体或大单体：

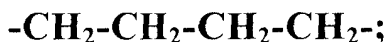
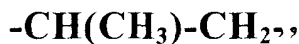
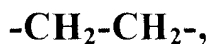


其中：

R^1 在每种情况下是相同的或不同的并选自:



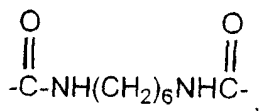
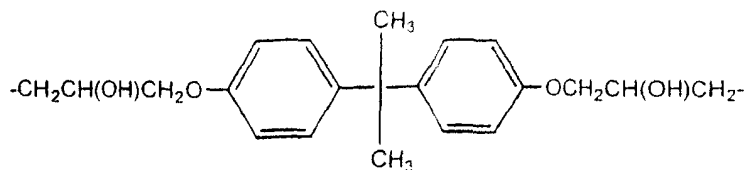
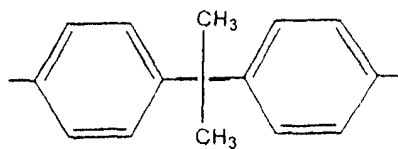
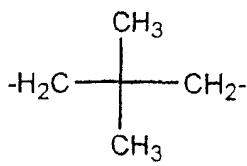
R^2 在每种情况下是相同的或不同的并选自

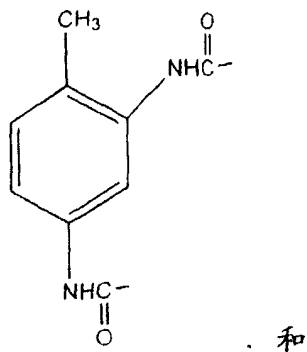


R^3 在每种情况下是相同或不同的并选自以下这些

氟基, 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 己基, 2-乙基己基, 癸基, 十二烷基, 苯基, 丁基苯基, 辛基苯基, 壬基苯基, R^1 ,
 $-\text{X}-(\text{OR}^2)_m-\text{R}^1$, $-\text{Y}[(\text{OR}^2)_o \text{R}^1]_2$, $-\text{Z}[(\text{OR}^2)_p \text{R}^1]_3$;

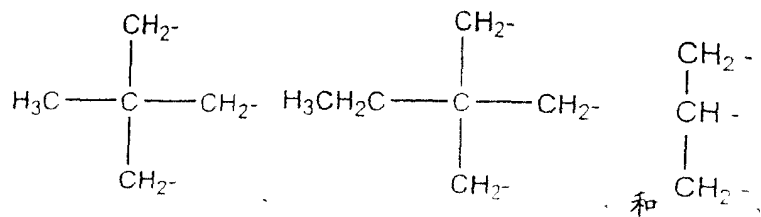
X是选自以下的二价基团:



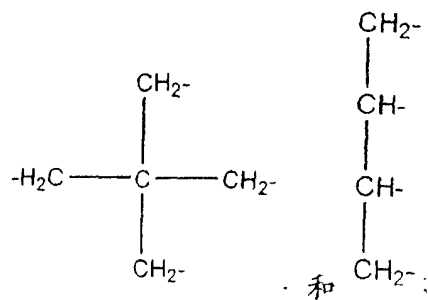


$-(\text{CH}_2)_r-$, 其中 r 是3, 4或6;

Y 选自以下的三价基团:



Z 是选自以下的四价基团:



m 是0到100范围内的一个整数;

n 是0到100范围内的一个整数;

o 是0到100范围内的一个整数; 和,

p是0到100范围内的一个整数。

98. 权利要求 90、91 或 92 中任何一项的方法，其中用于形成防护涂层的一种或多种单体或大单体是丙烯酸酯，后者选自聚乙二醇二丙烯酸酯，聚丙二醇二丙烯酸酯，乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯，乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯，乙氧基化脂肪族脲烷丙烯酸酯，乙氧基化烷基酚丙烯酸酯和丙烯酸烷基酯。

99. 权利要求 90、91 或 92 中任何一项的方法，其中液体混合物 B 或 B'的一种或多种聚合物是选自聚丙烯酸酯类，聚甲基丙烯酸酯，聚烯烃类，聚氨酯类，聚乙烯醚，聚乙烯吡咯烷酮，丙烯腈-丁二烯橡胶，苯乙烯-丁二烯橡胶，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯，磺化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段聚合物，和它们的混合物。

100. 权利要求 90、91 或 92 中任何一项的方法，其中包括假勃姆石溶胶的液体混合物 A 或 A'进一步包括粘结剂。

101. 权利要求 100 的方法，其中粘结剂以相当于假勃姆石重量的 5-70wt%的量存在于假勃姆石层中。

102. 权利要求 100 的方法，其中粘结剂选自聚乙烯醇，聚氧化乙烯，聚乙烯基吡咯烷酮，它们的共聚物，和它们的混合物。

103. 权利要求 90、91 或 92 中任何一项的方法，其中电解质包括选自液体电解质，胶凝聚合物电解质，和固相聚合物电解质的一种或多种物质。

104. 权利要求 103 的方法，其中该电解质是液体电解质。

105. 权利要求 90、91 或 92 中任何一项的方法，其中电解质是有机电解质。

106. 权利要求 90、91 或 92 中任何一项的方法，其中电解质是含水电解质。

107. 电流产生型电池，它包括阴极、阳极和夹在该阴极和该阳极之间的电解质元件，其中电解质元件包括：

(a) 隔片；和，

(b) 电解质；

其中，该隔片包括：

(i) 微孔性假勃姆石层，与之接触的

(ii) 包括聚合物的防护涂层；和

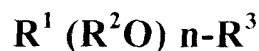
其中该电解质包含在隔片的孔隙之中。

108. 权利要求 107 的电池，其中该隔片包括：

(i) 两个微孔性假勃姆石层；和

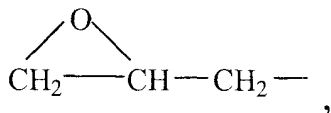
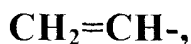
(ii) 夹在两个微孔性假勃姆石层之间的包括聚合物的防护涂层，其中电解质包含在隔片的孔隙中。

109. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池，其中防护涂层的聚合物包括通过从具有下式的单体或大单体中选择的一种或多种单体或大单体的聚合反应所形成的一种或多种结构部分：

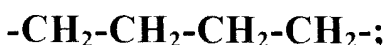
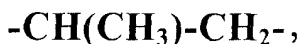
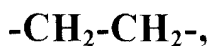


其中：

R^1 在每种情况下是相同的或不同的并选自：



R^2 在每种情况下是相同的或不同的并选自

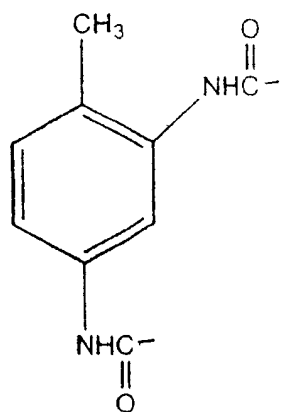
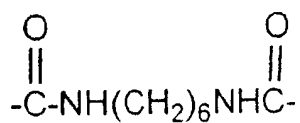
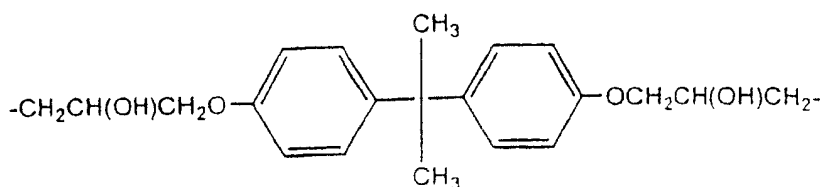
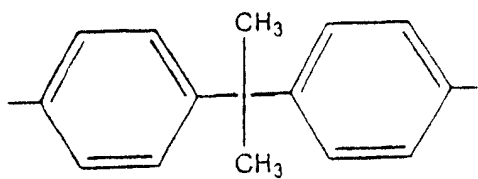
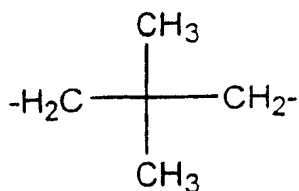


R^3 在每种情况下是相同或不同的并选自以下这些

氟基，甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，己基，2-乙基己基，癸基，十二烷基，苯基，丁基苯基，辛基苯基，壬基苯基， R^1 ，

$-X-(OR^2)_m-R^1$, $-Y[(OR^2)_o R^1]_2$, $-Z[(OR^2)_p-R^1]_3$;

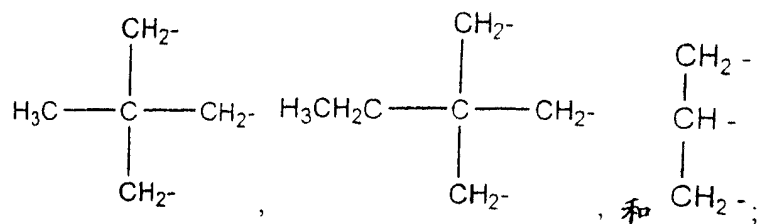
X是选自以下的二价基团:



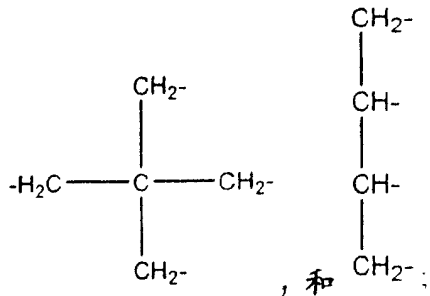
, 和

$-(\text{CH}_2)_r-$, 其中r是3, 4或6;

Y选自以下的三价基团:



Z 是选自以下的四价基团:



和

m是0到100范围内的一个整数;

n是0到100范围内的一个整数;

o是0到100范围内的一个整数; 和,

p是0到100范围内的一个整数。

110. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池, 其中该防护涂层的聚合物包括由一种或多种丙烯酸酯单体或大单体结构部分的聚合反应形成的一个或多个结构部分, 该丙烯酸酯选自聚乙二醇二丙烯酸酯, 聚丙二醇二丙烯酸酯, 乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯, 乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯, 乙氧基化脂肪族脲烷丙烯酸酯, 乙氧基化烷基酚丙烯酸酯, 和丙烯酸烷基酯。

111. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池, 其中防护涂层的聚合物选自聚丙烯酸酯类, 聚甲基丙烯酸酯, 聚烯烃类, 聚氨酯类, 聚乙烯基醚, 聚乙烯基吡咯烷酮, 丙烯腈-丁二烯橡胶, 苯乙烯-丁二烯橡胶, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯, 磺化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段聚合物, 和它们的混合物。

112. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池, 其中该聚合物具有大于 10,000 的分子量。

113. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池, 其中该防护涂层具有 0.2 微米 - 20 微米的厚度。

114. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池, 其中该防护涂层进一步包括颜料。

115. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池, 其中电池是电流产生型二次电池。

116. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池, 其中电池是电流产生型原电池。

117. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池, 其中阳极包括选自金属锂, 锂铝合金, 锂-锡合金, 锂-插层炭黑和锂插层石墨的一种或多种阳极活性物质; 和其中阴极包括电活性含硫阴极材料, 其中电活性含硫阴极材料在其氧化态下包括通式-Sm-的多硫化物结构部分, 其中 m 是 3 到 10 的一个整数。

118. 权利要求 117 的电池, 其中该阳极包括选自金属锂, 锂-铝合金, 锂-锡合金, 锂-插层炭黑, 和锂-插层石墨的一种或多种阳极活性物质; 和其中阴极包括元素硫。

119. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池, 其中该阴极包括选自电活性过渡金属硫族化物, 电活性导电聚合物, 和电活性含硫物质的一种或多种阴极活性物质。

120. 权利要求 119 的电池, 其中该含硫物质包括元素硫。

121. 权利要求 119 的电池, 其中含硫物质包括含硫聚合物, 后者包括通式-Sm-的共价多硫化物结构部分, 其中 m 是等于或大于 3 的一个整数。

122. 权利要求 121 的电池, 其中含硫聚合物具有聚合物骨架链和多硫化物结构部分-Sm-是通过侧基上末端硫原子中的一个或两个以共价键方式键接于聚合物骨架链中。

123. 权利要求 121 的电池, 其中含硫聚合物具有聚合物骨架链和多硫化物结构部分-Sm-是通过该多硫化物结构部分的末端硫原子的共价键被引入到聚合物骨架链中。

124. 权利要求 119 的电池, 其中含硫物质包括含硫聚合物, 后者包括从离子-Sm⁻结构部分和离子 Sm²⁻结构部分选择的离子多硫化物结

构部分，其中 m 是等于或大于 3 的一个整数。

125. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池，其中电解质包括选自液体电解质，凝胶聚合物电解质，和固相聚合物电解质的一种或多种物质。

126. 权利要求 107 或权利要求 108 的电池，其中电解质是液体电解质。

127. 制备电流产生型电池的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 提供阳极；

(b) 提供阴极；和，

(c) 将根据权利要求 36 或权利要求 37 的电解质元件放入阳极和阴极之间。

128. 权利要求 127 的方法，其中电解质元件的有机电解质包括选自液体电解质，凝胶聚合物电解质，和固相聚合物电解质的一种或多种电解质。

电化学电池的隔片的防护涂层

技术领域

本发明一般性涉及电化学电池的隔片领域。更特别地，本发明涉及用于电化学电池的隔片，它包括至少一层微孔性的假勃姆石层和至少一层包括聚合物的防护涂层；包括该隔片的电解质元件；包括该隔片的电流产生型电池；以及制造这些隔片，电解质元件，和电池的方法。

技术背景

在本申请中，各种出版物，专利，和公告的专利申请是通过标识列举来引用。在本申请中引用的出版物、专利和公告的专利说明书的公开内容因此被引入到本公开物中作为参考，为的是更充分地描述本发明所涉及的现有技术状态。

在电流生产型电池或电池组中，通过让电子从阳极经过外电路流向阴极而导致在阴极上阴极活性物质的电化学还原和在阳极上阳极活性物质的电化学氧化，从而发生了电池从它的充电状态的放电。在不希望的条件，电子可能在内部从阳极流到阴极，就象在短路时所发生的情况。为了防止在短路时发生的所以不希望有的电子的内部流动，在阴极和阳极之间放入电解质元件。这一电解质元件必须是非导电性的以防止短路，但是在电池放电过程中和对于可充电电池而言在再充电过程中必须允许在阳极和阴极之间正离子的输送。该电解质元件应该同时对阳极和阴极是在电化学和化学上稳定的。

典型地，该电解质元件含有：多孔材料，称为隔片，因为它将阳极和阴极彼此分离并产生绝缘；和在隔片的孔隙中的水性或非水性电解质。水性或非水性电解质典型地包括离子电解质盐类和电解质溶剂，和任选的其它材料如聚合物。许多种材料已经用于电流产生型电池中电解质元件的多孔层或隔片。这些多孔性隔片材料包括聚烯烃类

如聚乙烯和聚丙烯，玻璃纤维过滤纸，和陶瓷材料。通常这些隔片材料是在电流产生型电池的制造中作为夹在阳极和阴极之间的多孔性自持型膜来提供的。另外，多孔隔片层能够直接加载于两电极的一个上，例如按授权于Bagley等人的U. S. Pat. No. 5, 194, 341中所述那样。

多孔的隔片材料已经能够由多种方法制造，其中包括例如塑料膜的拉伸兼特殊加热和冷却，从塑料膜中抽提出可溶解的增塑剂或填料，和等离子体氧化。制造普通自持型隔片的方法典型地包括将熔化的聚合物材料挤出，随后进行后加热和拉伸或牵引过程或随后进行溶剂萃取过程以便在整个隔片层中提供孔隙。授权于Anderson等人和这里引用的US专利No. 5, 326, 391描述了以一种从颜料着色的塑料膜中抽提出可溶性增塑剂的方法为基础的自持型多孔材料的制造方法。授权于Goetz等人和这里引用的US专利No. 5, 418, 091描述了通过从作为多层电池组结构的涂敷组分或作为独立的隔离膜的氟化聚合物基质中抽提出可溶性增塑剂来形成电解质层的方法。授权于Bagley等人的US专利No. 5, 194, 341描述了具有微孔性硅石层和有机电解质的电解质元件。该硅石层是硅氧烷聚合物的等离子体氧化的产物。自持型隔片的这些制造方法是复杂和昂贵的，并且在提供直径低于1微米的超细孔隙或提供低于10微米的隔片厚度上不太有效。

制造在电池的另一层上直接涂敷的隔片层的方法典型地包括在涂敷之后的溶剂萃取过程，以便在整个隔片层中提供孔隙。与自持型隔片一样，这一溶剂萃取过程是复杂、昂贵的而且在提供直径低于1微米的超细孔隙上不太有效。

Carlson等人在U. S. 专利申请序列号No. 081995, 089(共同受让)描述了用于电化学电池的包括微孔性假勃姆石层的隔片和包括该隔片的电解质元件。该假勃姆石型隔片和制造该隔片的方法是同时对于自持型隔片和作为涂敷在电极上的隔片层来描述的。

作为在电解质元件的隔片的孔隙中的非水性电解质，典型地使用包括有机溶剂和离子盐的液体有机电解质。另外，可使用含有聚合物和离子盐和任选的有机溶剂的凝胶或固相聚合物电解质，代替液体有

机电解质。例如，授权于Morigaki等人的US专利No. 5,597,659和5,691,005描述了由孔隙中浸渍了离子传导性凝胶电解质的微孔性聚烯烃膜制成的隔片基质。

除了是多孔性的和对电流产生型电池的其它材料表现化学稳定性，该隔片应该是柔性的，薄的，成本较低的，和具有良好的机械强度。当电池以螺旋形卷曲或折叠以增加电极的表面积和据此改进电池的容量和高速能力时，这些性能是尤为重要的。典型地，自持型隔片具有25微米(μm)或更大的厚度。由于电池需要继续朝着更高体积容量和更轻便结构的方向发展，因此需要厚度为15微米或更低的隔片，使得在各电池组中隔片的面积显著增长。厚度从25微米减至15微米或更低将会显著增加了提供孔隙度和良好机械强度的挑战，而与此同时不会牺牲短路保护功能或不会显著增加各电池组中隔片的总成本。

这一短路保护作用对于锂作为阳极活性物质的二次电池组或可充电电池组是特别关键的。在电池组的充电过程中，在锂阳极的表面上形成树枝状晶体(dendrites)树并在继续充电时能够进一步生长。在锂型可再充电的电池组的电解质元件中隔片的关键特征是它具有小的孔隙结构，如10微米或10微米以下的孔隙直径，和足够的机械强度以防止锂树枝状晶体接触阴极和引起短路(也许使电池组的温度急剧升高而导致了不安全的爆炸状态)。

电解质元件中隔片的另一非常想要的特征是它容易被提供离子传导性的电解质所润湿。当隔片材料是聚烯烃材料时，碳酸具有非极性的表面性质，电解质(它典型地具有高极性性质)常常较弱地润湿隔片材料。这导致电池组的低容量，因为电解质在电解质元件中的不均匀分布。

此外，非常理想的是通过相对简单的涂敷方法能够制造自持型隔片，该涂敷方法直接提供直径小至1纳米的超细孔隙和能够容易地提供从50微米或更高至1微米的厚度范围。而且，理想的是通过涂敷的方法，无需高成本、难以控制和在提供超细孔隙上不太有效的任何后续溶剂萃取或其它复杂过程，能够制备直接涂敷到电流产生型电池的另一层

上的具有超细孔隙和宽范围厚度的隔片层。

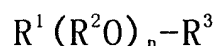
隔片，尤其厚度小于25微米的隔片 - 它适用于电流产生型电池和它能够避免在使用通过挤出、萃取或其它方法所制得的聚烯烃和其它常规多孔材料时常常遇到的前述问题 - 对于电池工业具有重要的价值。

本发明的概述

本发明涉及用于电流产生型电池的隔片，其中该隔片包括(i)至少一个微孔性假勃姆石层和与之接触的(ii)至少一个防护涂层。。在一个实施方案中，该防护涂层被邻接该微孔性假勃姆石层的一个外表面。在一个实施方案中，该防护涂层是在两个微孔性假勃姆石层之间的中间层，其中两个微孔性假勃姆石层的组成可以相同或不同。在一个实施方案中，该防护涂层是在两个微孔性假勃姆石层之间的中间层，和该隔片进一步包括在一个或两个微孔性假勃姆石层的外表面上的附加防护涂层，而且其中两个微孔性假勃姆石层的组成可以相同或不同，两个或更多个防护涂层的组成可以相同或不同。在一个实施方案中，该微孔性假勃姆石层是在两个防护涂层之间的中间层，其中这两个防护涂层的组成可以相同或不同。

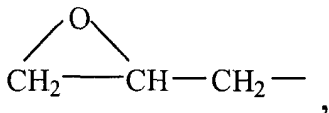
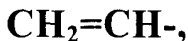
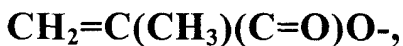
在本发明的一个实施方案中，防护涂层的聚合物包括由选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯烃、环氧化物、乙烯醇、乙烯醚和脲烷的一种或多种单体或大单体的聚合反应形成的一个或多个结构部分。在一个实施方案中，烯烃单体选自乙烯，丙烯，丁烯，戊烯，己烯，辛烯，和苯乙烯。在一个实施方案中，该丙烯酸酯单体或大单体选自聚乙二醇二丙烯酸酯，聚丙二醇二丙烯酸酯，乙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯，乙氧基化双酚A二丙烯酸酯，乙氧基化脂肪族脲烷丙烯酸酯，乙氧基化烷基酚丙烯酸酯，和丙烯酸烷基酯。

在另一实施方案中，防护涂层的聚合物包括由选自下式的单体和大单体中的一种或多种单体或大单体的聚合反应形成的一个或多个结构部分：

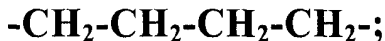
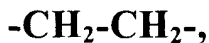


其中:

R^1 在每种情况下是相同的或不同的并选自:



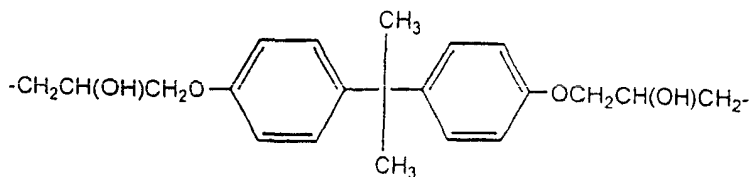
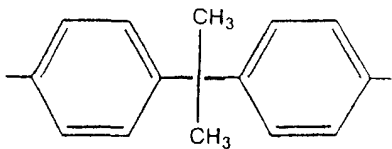
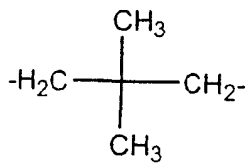
R^2 在每种情况下是相同的或不同的并选自

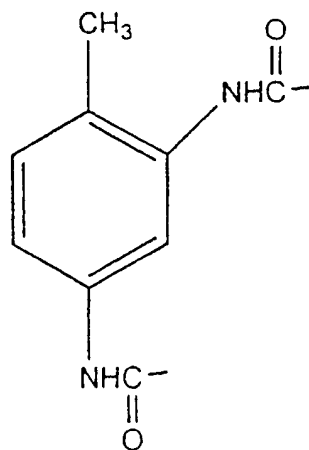
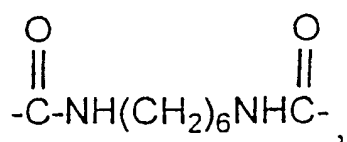


R^3 在每种情况下是相同或不同的并选自以下这些

氟基, 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 己基, 2-乙基己基, 癸基, 十二烷基, 苯基, 丁基苯基, 辛基苯基, 壬基苯基, R^1 , $-\text{X}-(\text{OR}^2)_m-\text{R}^1$, $-\text{Y}[(\text{OR}^2)_o \text{R}^1]_2$, $-\text{Z}[(\text{OR}^2)_p \text{R}^1]_3$;

X是选自以下的二价基团:

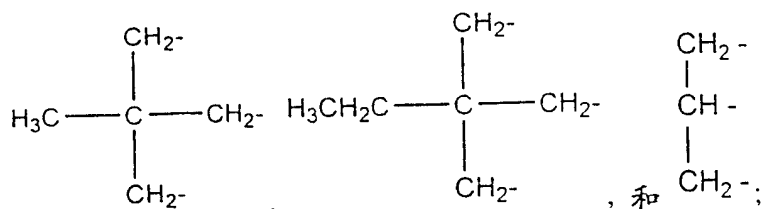




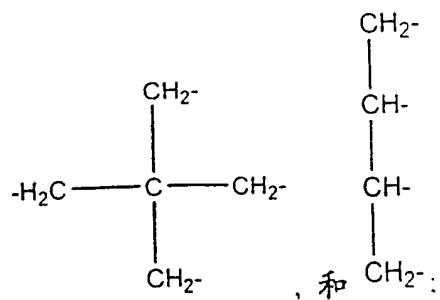
, 和

$-(\text{CH}_2)_r-$, 其中 r 是 3, 4 或 6;

Y 选自以下的三价基团:



Z 是选自以下的四价基团:



m是0到100范围内的一个整数;
n是0到100范围内的一个整数;
o是0到100范围内的一个整数; 和,
p是0到100范围内的一个整数。

在一个实施方案中, 防护涂层的聚合物选自聚丙烯酸酯类, 聚甲基丙烯酸酯, 聚烯烃类, 聚氨酯类, 聚乙烯醚, 聚乙烯吡咯烷酮, 丙烯腈-丁二烯橡胶, 苯乙烯-丁二烯橡胶, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂, 磺化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段聚合物, 和它们的混合物。

在一个优选实施方案中, 该聚合物具有大于10,000的分子量。在更优选的实施方案中, 该聚合物具有大于50,000的分子量。

在一个实施方案中, 该防护涂层具有大约0.2微米到大约20微米的厚度。在一个优选实施方案中, 该防护涂层具有大约0.5微米到大约15微米的厚度。在更优选的实施方案中, 该防护涂层具有大约0.5微米到大约10微米的厚度。在最优选的实施方案中, 该防护涂层具有大约0.5微米到大约5微米的厚度。

在本发明的一个实施方案中, 该防护涂层另外包括颜料。在一个实施方案中, 防护涂层的颜料选自胶态氧化硅, 无定形硅石, 表面处理硅石, 胶体氧化铝, 无定形的矾土, 导电性炭黑, 石墨, 氧化锡, 氧化钛和聚乙烯珠粒。

在一个实施方案中, 聚合物和颜料以大约1:10到大约10:1的重量比存在于防护涂层中。在一个优选实施方案中, 聚合物和颜料以大约1:4到大约6:1的重量比存在于防护涂层中。在更优选的实施方案中, 聚合物和颜料以大约1:3到大约4:1的重量比存在于防护涂层中。

在一个实施方案中, 防护涂层的颜料具有大约1纳米到大约10,000纳米的粒度。在一个优选实施方案中, 防护涂层的颜料具有大约2纳米到大约6,000纳米的粒度。在更优选的实施方案, 防护涂层的颜料具有大约5纳米到大约3,000纳米的粒度。

在另一实施方案中，防护涂层的颜料具有一定的粒度和该微孔性假勃姆石层具有小于该粒度的平均孔隙直径。

在本发明的一个实施方案中，该假勃姆石层具有0.02到2.0 cm³/g的孔隙容量。在一个优选实施方案中，该假勃姆石层具有0.3到1.0 cm³/g的孔隙容量。在更优选的实施方案中，该假勃姆石层具有0.4到0.7 cm³/g的孔隙容量。

在一个实施方案中，隔片的假勃姆石层具有1 - 300纳米的平均孔径。在一个优选实施方案中，该假勃姆石层具有2 - 30纳米的平均孔径。在更优选的实施方案中，该假勃姆石层具有3到10纳米的平均孔径。

在一个实施方案中，隔片的假勃姆石层具有1微米到50微米的厚度。在一个优选实施方案中，该假勃姆石层具有1微米到25微米的厚度。在更优选的实施方案中，该假勃姆石层具有2微米到15微米的厚度。

在本发明的另一个实施方案中，该假勃姆石层此外包括粘结剂。在一个实施方案中，该粘结剂是以5 - 70wt%的假勃姆石的量存在于隔片的假勃姆石层中。在一个优选实施方案中，该粘结剂包括聚乙烯醇，聚氧化乙烯，聚乙烯吡咯烷酮，前述单体的共聚物，或它们的混合物。

在一个实施方案中，用于电流产生型电池的隔片包括至少一个微孔性假勃姆石层和至少一个包括聚合物和硅石的防护涂层。在一个优选实施方案中，防护涂层的硅石是疏水性硅石。

本发明的另一方面涉及用于电流产生型电池的电解质元件，该电解质元件包括：(a)隔片；和(b)电解质；其中，该隔片包括：(i)至少一个这里所述的微孔性拟勃姆石层，和与之接触的(ii)至少一个这里所述的包括聚合物的防护涂层；和该电解质包含在隔片的孔隙内。用作电解质的合适材料包括液体电解质，凝胶聚合物电解质，和固相聚合物电解质。在一个实施方案中，该电解质是有机电解质。在一个实施方案中，该电解质是含水电解质。在一个优选实施方案中，该电解质是液体有机电解质。

本发明的另一方面涉及制备用于电流产生型电池的隔片的方法，其中隔片包括：(i)至少一个这里所述的微孔性假勃姆石层，和与之接

触的(ii)至少一个这里所述的包括聚合物的防护涂层,该方法包括以下步骤:(a)在基片上涂敷第一液体混合物A,它包括假勃姆石溶胶;或者在基片上涂敷第一液体混合物B,它包括一种或多种聚合物、单体或大单体,以形成第一涂层;(b)干燥在步骤(a)中所形成的第一涂层以形成微孔性假勃姆石层,如果第一液体混合物A用于步骤(a)的话,或者另外,干燥在步骤(a)中形成的第一涂层以形成防护涂层,如果第一液体混合物B用于步骤(a)中,以形成干燥的第一涂层;(c)在步骤(b)中形成的涂层上涂敷包括一种或多种聚合物、单体或大单体的第二液体混合物B'以形成第二涂层,如果在步骤(b)中形成微孔性假勃姆石层的话,或另外,在步骤(b)中所形成的涂层上涂敷包括勃姆石溶胶的第二液体混合物A',如果在步骤(b)中形成防护涂层的话,从而形成第二涂层;(d)干燥在步骤(c)中形成的第二涂层以形成防护涂层,如果第二液体混合物B'用于步骤(c)中,或另外,形成微孔性假勃姆石层,如果第二液体混合物A'用于步骤(c)的话,从而形成了干燥的第二涂层。在一个实施方案中,在形成防护涂层之后,还有一个利用能源固化所干燥的涂层以形成固化的防护涂层的步骤。在一个实施方案中,固化是通过使用选自以下的能源来实施:加热,紫外线,可见光,红外辐射,和电子束辐射。在一个实施方案中,在步骤(d)后,重复进行步骤(a)和(b)以形成第三涂层。在一个实施方案中,在步骤(d)后,重复进行步骤(a),(b),(c),和(d)以形成第三涂层和第四涂层。

在一个实施方案中,用于形成防护涂层的聚合物、单体和大单体具有太大的分子量,以致于无法浸渍到微孔性假勃姆石层的孔隙中。在一个实施方案中,该聚合物、单体和大单体具有大于2000的分子量。在一个实施方案中,该聚合物、单体和大单体具有大于5000的分子量。

在该方法的一个实例中,包括聚合物、单体和大单体的第一或第二液体混合物的单体和大单体选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,烯烃,环氧化物,乙烯醇,乙烯醚,和脲烷。在一个实施方案中,第一或第二液体混合物的丙烯酸酯单体或大单体选自聚乙二醇二丙烯酸酯,聚丙二醇二丙烯酸酯,乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯,乙氧基化双酚A

二丙烯酸酯，乙氧基化脂肪族脲烷丙烯酸酯和乙氧基化烷基酚丙烯酸酯。

在一个实施方案中，包括一种或多种聚合物、单体或大单体的液体混合物B或B'的单体和大单体选自具有这里所述的通式 $R^1(R^2O)_n-R^3$ 的单体或大单体。

在该方法的一个实例中，包括一种或多种聚合物、单体或大单体的液体混合物B或B'包括聚合物。在一个实施方案中，液体混合物B或B'的一种或多种聚合物是选自聚丙烯酸酯类，聚甲基丙烯酸酯，聚烯烃类，聚氨酯类，聚乙烯醚，聚乙烯吡咯烷酮，丙烯腈-丁二烯橡胶，苯乙烯-丁二烯橡胶，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯，磺化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段聚合物，和它们的混合物。

在该方法的一个实例中，包括一种或多种聚合物、单体或大单体的液体混合物B或B'进一步包括第二种聚合物。在该方法的一个实例中，包括一种或多种聚合物、单体或大单体的液体混合物B或B'进一步包括这里所述的颜料。

在该方法的一个实例中，该液体混合物，B或B'，进一步包括一种或多种选自水，丙酮，丁酮，乙腈，苯，甲苯，四氢呋喃，二噁烷，氯仿，戊烷，己烷，环己烷，乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸丁酯，和二氯甲烷的溶剂。

在一个实施方案中，该液体混合物，B或B'，包括一种或多种具有15 cP到5000 cP的粘度的聚合物、单体或大单体。

在一个实施方案中，包括勃姆石溶胶的该液体混合物，A或A'，进一步包括这里所描述的粘结剂。在一个实施方案中，该粘结剂是以假勃姆石重量的5-70wt%的量存在于假勃姆石层中。

在该方法的一个实例中，在步骤(d)之后，还有使隔片从基片上层离的附加步骤。在该方法的一个实例中，在第三涂层之后，还有使隔片从基片上层离的附加步骤。在一个实施方案中，基片的至少一个最外层表面包括阴极活性层和步骤(a)的第一液体混合物被涂敷到阴极活性层上。

本发明的再另一方面涉及制造用于电流产生型电池的电解质元件的方法，其中该电解质元件包括隔片，后者包括：(i)至少一个微孔性假勃姆石层和与之接触的(ii)至少一个包括聚合物的防护涂层；其中该方法包括：如同对于制备隔片的方法所描述的那样，制备隔片的步骤，以及在形成隔片之后，还有让隔片的表面与电解质接触(如本文中所述)，据此引起电解质灌输到隔片的孔隙中的又一个步骤。在一个实施方案中，该电解质是有机电解质。在一个实施方案中，该电解质是含水电解质。

在制造电解质元件的方法的一个实例中，电解质是液体有机电解质。

本发明的再一方面涉及电流产生型电池，该电池包括阴极、阳极和夹在该阴极和该阳极之间的电解质元件，其中该电解质元件包括：(a)隔片；和，(b)电解质；其中，该隔片包括：(i)至少一个如本文中所述的微孔性假勃姆石层，和与之接触的(ii)至少一个如本文中所述的包括聚合物的防护涂层；和，如本文中所述的该电解质存在于隔片的孔隙内。

在电流产生型电池的一个实例中，该电池是二次电池。在电流产生型电池的一个实例中，该电池是原电池组。

在电流产生型电池的一个实例中，阳极活性物质选自金属锂，锂-铝合金，锂-锡合金，锂插层的炭黑，和锂插层的石墨。

在电流产生型电池的一个实例中，该阴极包括选自电活性过渡金属硫族化物、电活性导电聚合物和电活性含硫材料的阴极活性物质。

在电流产生型电池的一个实例中，阴极的该电活性含硫的材料包括元素硫。在一个实施方案中，该电活性含硫的材料包括含硫的聚合物，后者包括选自共价-S_m-结构部分，离子-S_m⁻结构部分，和离子S_m²⁻结构部分的多硫化物结构部分，S_m，其中m是等于或大于3的一个整数。在一个实施方案中，含硫的聚合物的多硫化物结构部分S_m的m是等于或大于8的一个整数。在一个实施方案中，含硫的聚合物具有聚合物骨架链和该多硫化物结构部分S_m是通过侧基上的端部硫原子中的一个或两

个以共价键方式键接于聚合物骨架链。在一个实施方案中，含硫的聚合物具有聚合物骨架链和该多硫化物结构部分 S_m 是通过多硫化物结构部分的端部硫原子的共价键被引入聚合物骨架链中。在一个实施方案中，该含硫的聚合物包括大于75wt%的硫。

本发明的再一方面涉及制造电流产生型电池的方法。该方法包括提供这里所述的阳极，和这里所述的阴极，和将描述在本文的电解质元件放入阳极和阴极之间。在制造电流产生型电池的方法的一个实例中，电解质元件的电解质包括从这里所述的液体电解质，凝胶聚合物电解质，和固相聚合物电解质中选择的一种或多种材料。

所属领域的技术人员将会认识到，本发明的一个方面或实施方案的特征同样适用于本发明的其它方面或实施方案。

附图的简述

图1显示本发明的隔片的一个实例的剖视图，隔片包括(a)包括微孔性假勃姆石的第一层20和(b)在包含阴极活性层15的基片10上的包括聚合物的保护层的第二层30。该微孔性假勃姆石层20含有孔隙50的三维网络，和该防护涂层30进一步包括颜料60。

图2显示了作为自持型隔片的本发明隔片的一个实例的剖视图，该隔片包括(a)微孔性假勃姆石层20和(b)包括聚合物的防护涂层30。该假勃姆石层20含有孔隙50的三维网络，和该防护涂层30进一步包括颜料60。

图3显示了本发明隔片的一个实例的剖视图，隔片包括(a)包括聚合物的防护涂层的第一层3和(b)在包含阴极活性层15的基片10上的包括微孔性假勃姆石的第二层20。

图4显示了本发明隔片的一个实例的剖视图，隔片包括(a)包括微孔性假勃姆石的第一层20，(b)包括聚合物的防护涂层的第二层30，和(c)在包含阴极活性层15的基片10上的包括微孔性假勃姆石的第三层22。

图5显示了本发明隔片的一个实例的剖视图，隔片包括(a)包括微孔性假勃姆石的第一层20，(b)包括聚合物的防护涂层的第二层30，和

(c)在光滑防粘基片12上的包括微孔性假勃姆石的第三层22。

图6显示了作为自持型隔片的本发明隔片的一个实例的剖视图，该隔片包括(a)微孔性假勃姆石层20，(b)包括聚合物的防护涂层30，和(c)微孔性假勃姆石层22。

图7显示了本发明隔片的一个实例的剖视图，隔片包括(a)包括微孔性假勃姆石的第一层20，(b)包括聚合物的防护涂层的第二层30，(c)包括微孔性假勃姆石的第三层22和(d)在光滑防粘基片12上的阴极活性层的第四层15。

图8显示了作为自持型隔片和阴极活性层组合体的本发明隔片的一个实例的剖视图，该组合体包括(a)微孔性假勃姆石层20，(b)包括聚合物的防护涂层30，(c)微孔性假勃姆石层22，和(d)阴极活性层15。

图9显示了本发明隔片的一个实例的剖视图，隔片包括(a)包括微孔性假勃姆石的第一层20，(b)包括聚合物的防护涂层的第二层30，(c)包括微孔性假勃姆石的第三层22，和(d)在包括阴极活性层15的基片10上的防护涂层的第四层34。

图10显示了作为自持型隔片的本发明隔片的一个实例的剖视图，该隔片包括(a)包括聚合物的防护涂层30，(b)微孔性假勃姆石层20，(c)包括聚合物的防护涂层34，(d)微孔性假勃姆石层22，和(e)包括聚合物的防护涂层38。

图11显示了作为自持型隔片的本发明隔片的一个实例的剖视图，该隔片包括(a)包括聚合物的防护涂层30，(b)微孔性假勃姆石层20，和(c)包括聚合物的防护涂层34。

本发明的详细说明

本发明的隔片提供了优异的电流产生型电池性能，尤其在厚度低于约25微米的电池采用的隔片中。与本发明的隔片一起使用的合适电流产生型电池包括，但不限于，原电池组和二次电池组，电容器(包括超级电容器)，燃料电池，和电化学传感器和显示器，包括电池组和电容器的双极构型，而这些各种电流产生型器件是现有技术中已知的。普通的隔片，如多孔的聚烯烃类，多孔的含氟聚合物(其中孔隙率是通

过溶剂萃取过程获得), 和玻璃纤维纸等等, 比较困难和需要以高成本地制造, 尤其在厚度低于大约25微米时。由于用于制造这些隔片的方法的性质和这些隔片固有的较大孔径大小, 在隔片厚度低于约25微米、尤其在厚度低于约15微米的情况下电子短路可能是相当重要的挑战。为了克服这些限制因素, 用于电流产生型电池的本发明的隔片包括(i)至少一个微孔性拟假勃姆石层和与之接触的(ii)至少一个防护涂层。

微孔性假勃姆石隔片层, 例如按照Carlson等人(共同受让人)在待审查US专利申请序列号No. 08/995. 089中所述, 在许多电化学电池构型上是有效的。然而, 假勃姆石隔片层可能缺乏足够的强度和柔韧性而无法构造成例如具有菱形(prismatic)构型的电池。本发明的隔片提供了改进效果, 据此, 隔片的假勃姆石层涂有包括聚合物的防护涂层。这一防护涂层提供了保护层, 它增强了隔片的强度和对隔片的假勃姆石层增加柔韧性。棱柱形构型的电化学电池, 如在Thibault等人(共同受让人)的待审查US专利申请序列号No. 09/215, 030中描述的那些, 可以成功地用这一带有保护涂层的假勃姆石隔片来构造。而且, 该防护涂层对电解质有耐受性。

防护涂层

本发明的隔片包括(i)至少一个微孔性假勃姆石层和与之接触的(ii)包括聚合物的至少一个防护涂层, 其中一个或多个防护涂层增强了包括一个或多个微孔性假勃姆石层的隔片的强度且为它增加柔韧性。

术语“单体”在此处用于描述具有反应活性结构部分并能够反应形成聚合物的一些结构部分。

术语“聚合物”在此处用于描述具有从单体结构部分形成的两个或更多个重复结构部分的分子。

术语“大单体”在这里用于描述分子量为数百到几万且在链端有可以聚合的官能团的聚合物。

本发明的隔片的防护涂层的聚合物包括从一种或多种单体或大单体的聚合反应形成的一种或多种结构部分。合适的单体或大单体的例

子包括，但不限于，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，烯烃，环氧化物，乙烯醇，乙烯醚和脲烷。

优选的烯烃单体包括，但不限于乙烯，丙烯，丁烯，戊烯，己烯，辛烯，和苯乙烯。

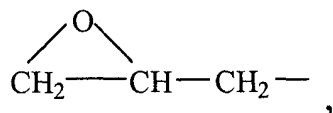
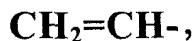
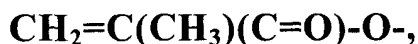
优选的丙烯酸酯单体或大单体包括，但不限于聚乙二醇二丙烯酸酯，聚丙二醇二丙烯酸酯，乙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯，乙氧基化双酚A二丙烯酸酯，乙氧基化脂肪族脲烷丙烯酸酯，乙氧基化烷基酚丙烯酸酯，和丙烯酸烷基酯。

用于防护涂层中的合适聚合物的其它例子是一种或多种结构部分的那些，该结构部分是由选自具有下式的单体和大单体的一种或多种单体或大单体的聚合反应形成的：

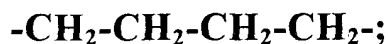
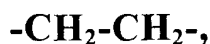


其中：

R^1 在每种情况下是相同或不同的并选自以下这些

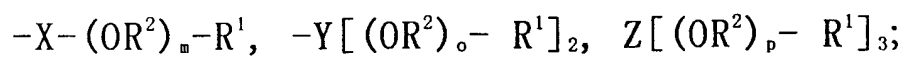


R^2 在每种情况下是相同或不同的并选自以下这些

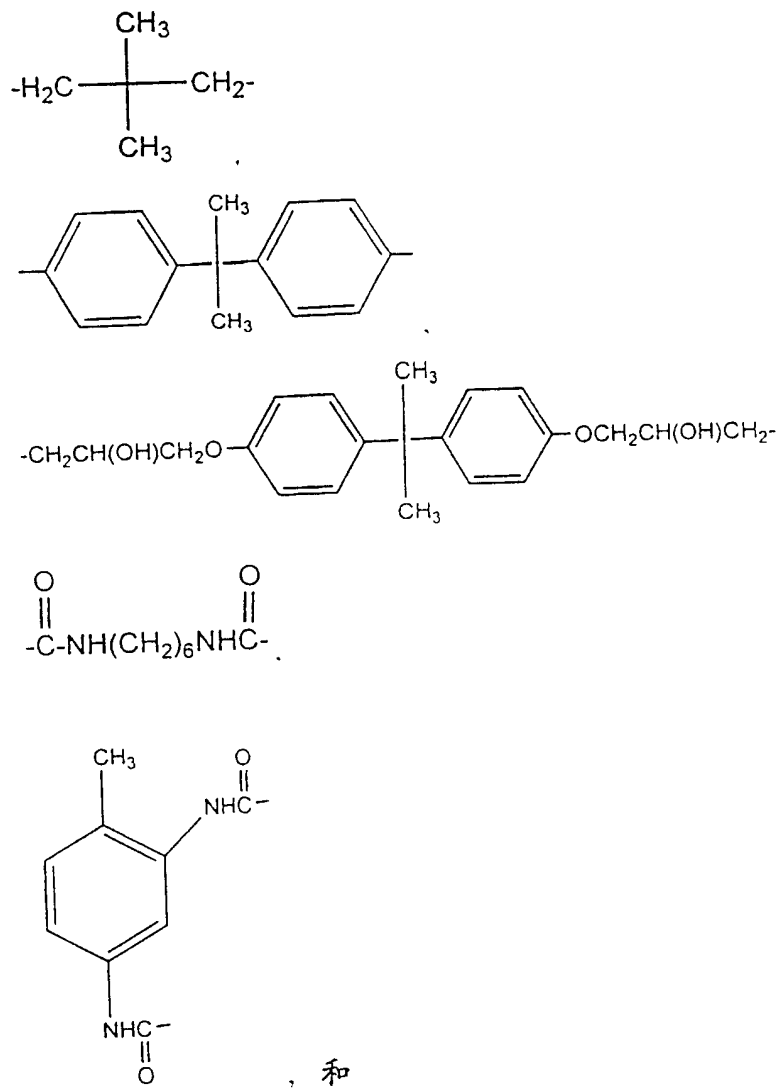


R^3 在每种情况下是相同或不同的并选自以下这些

氰基，甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，己基，2-乙基己基，癸基，十二烷基，苯基，丁基苯基，辛基苯基，壬基苯基， R^1 ，

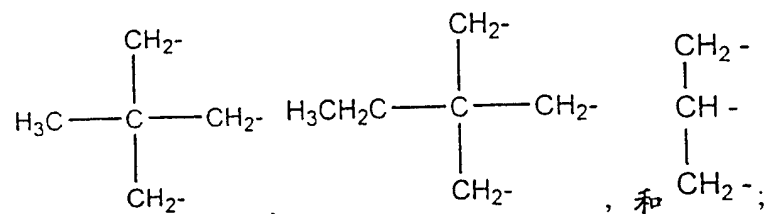


X 是选自以下的二价基团:

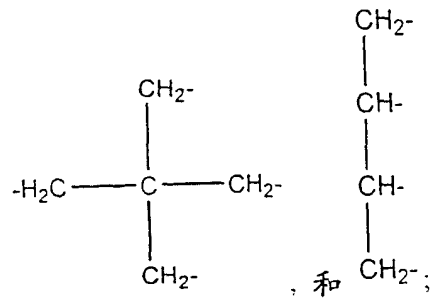


$-(CH_2)_r-$, 其中r是3, 4, 或6;

Y 是选自以下的三价基团:



Z 是选自以下的四价基团:



m是0到100范围内的一个整数;

n是0到100范围内的一个整数;

o是0到100范围内的一个整数; 和,

p是0到100范围内的一个整数。

用于防护涂层中的合适聚合物的其它实例包括, 但不限于, 聚丙烯酸酯类, 聚甲基丙烯酸酯, 聚烯烃类, 聚氨酯类, 聚乙烯醚, 聚乙烯吡咯烷酮, 丙烯腈-丁二烯橡胶, 苯乙烯-丁二烯橡胶, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂, 磺化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段聚合物, 和它们的混合物。

本发明的防护涂层增强了一个或多个假勃姆石层的性能, 例如, 它为隔片提供柔韧性和韧度。同时该防护涂层不应负面影响一个或多个假勃姆石层的所需隔片性能。合适的聚合物防护涂层应该为隔片增加柔性和韧度, 与此同时让阳离子如锂离子通过该隔片。在一个实施方案中, 优选的是该聚合物防护涂层减慢或抑制硫化物或多硫化物离子的通过。

以高极性链段和低极性链段为特征的多相聚合物具有这些性能并适合于该防护涂层。多相聚合物结构的例子包括但不限于: (a) 环氧乙烷聚二甲基硅氧烷接枝共聚物, 如授权于Skothheim等人的US专利No. 5, 362, 493中所述; (b) 嵌段共聚物, 例如, 磺化烯烃/苯乙烯聚合物,

如磺化苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯三嵌段共聚物，如授权于Ehrenberg等人的US专利No. 5,468,574和5,679,482中所述，它包括离子传导性组分和柔性连接组分；(c)聚合物共混物，如在授权于Matsumoto等人的US专利No. 5,585,039和5,609,795中所述，和(d)接枝共聚物，如授权于Papetti的US专利No. 4,064,116中所述的丙烯腈/丁二烯/苯乙烯聚合物(ABS)。

该聚合物共混物(c)包括，但不限于，丙烯腈-丁二烯橡胶，苯乙烯-丁二烯橡胶，和它们的混合物。这些聚合物是弹性和热塑性的复合材料和可能具有韧度和良好的尺寸稳定性。利用实验，本技术领域中的技术人员能够选择聚合物共混物，以使保护层中有所需柔性和韧度。而且，从例如丙烯腈中的腈官能团形成的高度极性链段的极性允许阳离子通过，而这是该隔片发挥作用所需要的。

另外，韧性和柔性防护涂层的所需孔隙率能够通过非极性聚合物中分散极性的微细颜料(例如在烯烃聚合物中分散硅石)来提供。在聚合物涂层中产生孔隙的另一途径是微泡膜的形成。在微泡或空隙结构中，例如通过紫外线照射分解起泡剂产生气体如氮气，随后通过加热膨胀该空隙或微泡的尺寸来形成空隙或气泡。合适的起泡剂包括曝光后释放出氮气的各种重氮化合物，如描述在US专利3,143,418中的氢醌-二重氮化物、叠氮化物和卡巴脲化合物和普通重氮化合物，如描述在U.S.专利3,779,768中的那些。用于产生微泡涂层的合适树脂描述在例如授权于Mandella等人的US专利No. 4,302,524和授权于Bennett等人的U.S.专利No. 4,451,550中。

防护涂层的聚合物的分子量优选是大于10,000。更优选的是分子量大于50,000的聚合物。

隔片的防护涂层的厚度可以在大约0.2微米到大约20微米的宽范围内变化。在一个优选实施方案中，该防护涂层具有大约0.5微米到大约15微米的厚度。更优选的是大约0.5微米到大约10微米的厚度，和甚至更优选的是大约0.5微米到大约5微米的厚度，尤其当存在多个防护涂层时。普通隔片，如聚烯烃材料，典型地具有25-50微米的厚度，

因此特别理想的是本发明的有保护涂层的微孔性隔片能够在远远低于25微米的厚度下体现高效和廉价。换句话说，优选的是一个或多个假勃姆石层和一个或多个防护涂层的合并厚度是低于25微米。

本发明隔片的包括聚合物的防护涂层进一步包括颜料。用于聚合物防护涂层的合适颜料包括，但不限于，胶态硅石，无定形硅石，表面处理硅石，胶体氧化铝，无定形的矾土，导电性炭黑，氧化锡，氧化钛和聚乙烯珠粒。用于聚合物防护涂层中的优选颜料是胶态硅石，无定形硅石，表面处理硅石，或它们的混合物。表面处理硅石，包括疏水的硅石在内，是尤其优选的。

本发明的隔片的一个实例显示在图1中，它显示了隔片的剖视图，隔片包括(a)包括微孔性假勃姆石的第一层20，和(b)在包括阴极活性层15的基片10上的包括聚合物的防护涂层的第二层30。这里所使用的术语“阴极活性层”涉及在包括阴极活性物质的电流产生型电池的阴极中的任何层。该假勃姆石层20含有孔隙50的三维网络，和该防护涂层30进一步包括颜料60。在一个实例中，如图2中所示，本发明的隔片是自持型隔片，它包括(a)微孔性假勃姆石层20和(b)包括聚合物的防护涂层30。该假勃姆石层20含有孔隙50的三维网络，和该防护涂层30进一步包括颜料60。

本发明的隔片的微孔性假勃姆石层和防护涂层能够以任何顺序涂敷在基片上。例如，如图3中所示，在一个实施方案中，该隔片包括(a)包括聚合物的防护涂层的第一层30和(b)在包括阴极活性层15的基片10上的包括微孔性假勃姆石的第二层20。

授权于Suzuki等人的US专利No. 5,463,178描述了喷墨记录片，其中基片上涂有假勃姆石的多孔层和在假勃姆石的多孔层上形成了硅石层。该硅石层被声称对记录片提供了改进的抗磨性，但是没有描述对于在硅石层中的聚合物或对于在卷绕和折叠过程中(如在电流产生型电池的制造中遇到的情况)耐久性的要求。

在防护涂层中聚合物与颜料的重量比可从大约1:10到大约10:1变化。在一个优选实施方案中，聚合物和颜料以大约1:4到大约6:1的重

量比存在于防护涂层中。在更优选的实施方案中，聚合物和颜料以大约1:3到大约4:1的重量比存在于防护涂层中。

颜料的粒度或直径优选是大于假勃姆石层的平均孔径，以使得在防护涂层包括颜料和被涂敷到微孔性假勃姆石层上的情况下颜料不会穿过假勃姆石层的孔隙。颜料的粒度可在大约10纳米到大约10,000纳米范围内。在一个优选实施方案中，颜料具有大约20纳米到大约6,000纳米的粒度。在最优选的实施方案中，颜料具有大约50纳米到大约3,000纳米的粒度。

除聚合物和颜料之外，本发明隔片的防护涂层还包括现有涂料技术领域已知的其它添加剂，尤其已知用于柔性和耐用涂料中的那些。合适的其它添加剂的例子包括，但不限于，用于辐射固化所存在任何单体和大单体的光敏剂，用于非辐射固化所存在任何单体、大单体或聚合物的催化剂，交联剂如锆化合物、氮杂环丙烷和异氰酸酯，表面活性剂，增塑剂，分散剂，流动调节添加剂，和流变性能改性剂。

微孔性假勃姆石层

用作电化学电池中的隔片的微孔性假勃姆石层被描述在待审查US专利申请序列号08/995,089和09/215,112(两者都属于Carlson等人，共同受让)中。

这里使用的术语“假勃姆石”涉及具有化学式 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 的水合氧化铝，其中x是在1.0到1.5范围内。这里使用的术语，它与“假勃姆石”是同义，包括“勃姆石”，“AlOOH”和“水合氧化铝”。在这些称作“假勃姆石”的材料不同于无水氧化铝(Al_2O_3 ，如 α 型氧化铝和 γ 型氧化铝)，和通式 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 的水合氧化铝，其中x是小于1.0或大于1.5。

术语“微孔性”在这里用于描述层的材料，该材料具有直径大约10微米或更低的孔隙，该孔隙以基本上连续的方式从该层的一个最外层表面连通到该层的另一最外层表面。从纤维如玻璃、聚四氟乙烯(从DuPont Corporation, Wilmington, DE购得的聚四氟乙烯的商标)，和聚丙烯制得的多孔性隔片一般被表征为无纺隔片材料并具有太大的

孔隙直径而无法称作微孔，因此使得它们无法被可充电电池(其中树枝状晶体形成是潜在的关注)所接受。

该层中这些孔隙的量是由孔隙容量来表征，它是孔隙的体积 cm^3 /层的每单位重量。该孔隙容量可以用具有已知密度的液体填充孔隙来测量，然后根据以下公式通过将存在液体的层的重量增加值除以液体的已知密度和然后再将该商除以不存在液体的层的重量来计算：

$$\text{孔隙容量} = ([W_1 - W_2] / d) / W_2 \quad \text{I}$$

其中 W_1 是当孔隙用已知密度的液体完全填充时该层的重量， W_2 是在孔隙中不存在液体的层的重量，和 d 是用于填充孔隙的液体的密度。同时，根据以下公式，该孔隙容量可以通过从实际微孔性层的表观密度或测量密度的倒数中减去包括该微孔性层的材料(假设没有孔隙)的理论密度的倒数而从层的表观密度估测：

$$\text{孔隙容量} = (1/d_1 - 1/d_2) \quad \text{II}$$

其中 d_1 是该层的密度，它是从层重量和层体积(从层的尺寸测量值测定)的商值确定，和 d_2 是在假设没有孔隙的层中材料的计算密度或换言之 d_2 是从层中不同材料的密度和相对量计算的层的固体部分的密度。该层的孔隙率或空隙容积，表示为体积百分数，能够根据下面公式确定：

$$\text{孔隙率} = 100(\text{孔隙容积}) / [\text{孔隙容积} + 1/d_2] \quad \text{III}$$

其中孔隙容量按以上方法测定，和 d_2 是该层的固体部分的计算密度，如上所述。

在一个实施方案中，本发明隔片的微孔性假勃姆石层具有0.02到2.0 cm^3/g 的孔隙容量。在一个优选的实施方案中，该微孔性假勃姆石层具有0.3到1.0 cm^3/g 的孔隙容量。在一个更优选的实施方案中，该微孔性假勃姆石层具有0.4到0.7 cm^3/g 的孔隙容量。低于0.02 cm^3/g 的孔隙容量，离子类的传导受到减少的孔隙容量的抑制。高于2.0 cm^3/g 的孔隙容量，孔隙的数目更多，这会降低微孔性假勃姆石层的机械强度。

与典型具有大约1-10微米的孔隙直径的普通微孔性隔片相反，本

发明的隔片的微孔性假勃姆石层具有在大约1微米到小于0.002微米的孔隙直径。在一个实施方案中，微孔性假勃姆石层具有微孔性隔片层，如本发明的微孔性假勃姆石层，其中孔隙直径在大约1微米(100纳米)到低于0.002微米(2纳米)范围内，也通常在现有技术中称作纳米孔隙材料。在一个实施方案中，该微孔性假勃姆石层具有在0.001微米或1纳米到0.3微米或300纳米范围内的平均孔径。在一个优选实施方案中，微孔性假勃姆石层具有2纳米到30纳米的平均孔径。在更优选的实施方案中，微孔性假勃姆石层具有3纳米到10纳米的平均孔径。

具有大概0.001到0.03微米的较小孔隙直径的隔片的一个明显优点是不溶性颗粒，甚至直径大约为0.05到1.0微米的胶体微粒，不能穿过隔片，因为有超细孔隙。相反，胶体微粒，如常常引入到阴极组成中的导电性碳末，能够容易地通过常规的隔片，如微孔性聚烯烃类，因此能够迁移到电池的所需区域中。

与普通隔片相比而言包括微孔性假勃姆石层的本发明隔片的另一重要优点是，微孔性假勃姆石层的纳米级孔隙结构可用作超滤膜，而且，除了阻断所有颗粒和不溶性物质外，还会阻断或显著抑制较低分子量如2,000或更高的可溶物质的扩散，而同时允许分子量低于这一限制水平的可溶物质的扩散。这一性质可用于理想地在电流产生型电池的制造过程中将物质选择性浸渍或吸取到隔片层中或理想地在电池操作的全部阶段中选择性地允许非常低分子量的物质扩散通过隔片，而同时阻断或显著抑制中高分子量的不溶性物质或可溶物质的扩散。

本发明隔片的极小孔隙直径的另一重要优点是在假勃姆石层中很少孔隙的强毛细管作用，这增强了隔片容易地接受或吸取电解质液体并将这些物质保留在孔隙中的能力。

该微孔性假勃姆石层可任选另外包括各种粘结剂来改进该层的机械强度和/或其它性质，例如按照在两个前面提及的待审查US专利申请(都属于Carlson等人，共同受让人)中所述。在混合和加工成微孔性层的过程中与勃姆石溶胶相容以及提供该层的所需机械强度和均匀性但不显著影响所需微孔率的任何粘结剂都适合使用。该粘结剂的优选量

是以假勃姆石重量的5% - 70wt%的量存在于该层中。低于5wt%，粘结剂的量常常显得太低而无法在机械强度上提供大幅度的增加。高于70wt%，粘结剂的量常常太高并过度填充孔隙，这将干扰低分子量物质被输送通过该微孔性层。该粘结剂可以是无机的，例如，硅石， γ -氧化铝，和 α -氧化铝，已知它们典型地与所存在的假勃姆石形成凝胶基质结构。优选地，在微孔性假勃姆石层中的粘结剂是有机聚合物粘结剂。合适粘结剂的例子包括，但不限于，聚乙烯醇，聚氧化乙烯，聚乙烯吡咯烷酮，它们的共聚物，和它们的混合物。粘结剂可以是水溶物聚合物和可具有离子传导性质。其它优选的粘结剂也可包括增塑剂组分，例如但不限于，低分子量多元醇，聚亚烷基二醇，和聚亚烷基二醇的甲基醚，以改善假勃姆石层的涂敷、干燥和柔韧性。

用于本发明隔片中的微孔性假勃姆石层(有或没有附加粘结剂)的厚度可在宽范围内变化，因为微孔率和机械完整性的基本性质出现在厚度几微米的层及厚度几百微米的层中。由于包括成本、隔片的总体工作性能和制造的难易在内的各种原因，该微孔性假勃姆石层的所希望厚度是在1微米到50微米范围内。优选的是厚度在1微米至25微米之间。更优选的厚度是在2微米到15微米范围内。最优选的厚度是在5微米到15微米范围内。普通隔片，如多孔性的聚烯烃材料，典型地具有25 - 50微米的厚度，因此特别理想的是本发明的微孔性隔片能够在远远低于25微米的厚度下体现高效和廉价。

包括涂有保护涂层的微孔性假勃姆石层的本发明隔片基本上保持了由Carlson等人(共同受让人)在前述两篇待审查US专利申请中描述的无涂层的假勃姆石隔片的所需性能。这些包括阻断颗粒和不溶性物质，它们阻断或抑制较低分子量如2,000或更高的可溶物质的扩散，而同时允许分子量低于这一限制水平的可溶物质的扩散。所需性能还包括允许可溶物质、尤其电解质阳离子如锂离子的扩散。换句话说，在一个优选实施方案中，该聚合物涂层不会显著改变微孔性假勃姆石层允许所需物质流动的能力但会妨碍或至少减慢不希望有的物质的流动。

有多个微孔性假勃姆石层和/或防护涂层的隔片

本发明的隔片可具有一个以上的微孔性假勃姆石层，例如，如在图4到10中所述。同时，本发明的隔片可具有一个以上的防护涂层，例如，如图9到11中所述。这些多个微孔性假勃姆石层的组成对于隔片中每一此类层而言可以相同或不同。同时，这些多个防护涂层的组成对于隔片中每一此类层而言可以相同或不同。

在图4中说明的一个实施方案中，隔片包括(a)包括微孔性假勃姆石的第一层20，(b)防护涂层的第二层30，和(c)在包括阴极活性层15的基片10上的包括微孔性假勃姆石的第三层22。当本发明的隔片随后用作自持型隔片时，该隔片可方便地在防粘基片上形成，如在图5中所示，从该防粘基片上隔片经过层离而提供自持型隔片，如图6中所示。在一个实施方案中，如图5中所示，本发明的隔片包括(a)包括微孔性假勃姆石的第一层20，(b)包括聚合物的防护涂层的第二层30，和(c)在光滑防粘基片12上的包括微孔性假勃姆石的第三层22。在一个实例中，如图6中所示，本发明的隔片包括(a)微孔性假勃姆石层20，(b)包括聚合物的防护涂层30，和(c)微孔性假勃姆石层22。

作为对于本发明隔片的各层和这些层相对于基片或相对于阴极活性层的顺序的设计而言的各种可供选择的方案的另一实例，图7显示了本发明隔片的一个实例的剖视图，该隔片包括(a)包括微孔性假勃姆石的第一层20，(b)包括聚合物的防护涂层的第二层30，(c)包括微孔性假勃姆石的第三层22，和(d)在光滑基片12上的阴极活性层的第四层15。同时，在图7中示出的隔片可以发生层离而提供自持型隔片和阴极活性层组合体，如图8中所示。在一个实施方案中，如图8中所示，本发明的隔片包括隔片和阴极活性层组合体，后者包括(a)微孔性假勃姆石层20，(b)包括聚合物的防护涂层30，(c)微孔性假勃姆石层22，和(d)阴极活性层15。

本发明的隔片包括两个或更多个微孔性假勃姆石层和两个或更多个防护涂层，例如，如在图9到11中所示1。在一个实施方案中，如图9中所示，本发明的隔片包括(a)包括微孔性假勃姆石的第一层20，(b)

包括聚合物的防护涂层的第二层30, (c) 包括微孔性假勃姆石的第三层22, 和(d) 在包括阴极活性层15的基片10上的包括聚合物的防护涂层的第四层34。同样, 例如, 在一个实施方案中, 如图10中所示, 本发明的隔片是自持型隔片, 它包括(a) 包括聚合物的防护涂层30, (b) 微孔性假勃姆石层20, (c) 包括聚合物的防护涂层34, (d) 微孔性假勃姆石层22, 和(e) 包括聚合物的防护涂层38。同样, 例如, 在另一实施方案中, 如图11中所示, 本发明的隔片是自持型隔片, 它包括(a) 包括聚合物的防护涂层30, (b) 微孔性假勃姆石层20, 和(c) 包括聚合物的防护涂层34。

作为对于本发明隔片的各层及假勃姆石层和防护涂层的相对顺序的设计而言可供选择的方案的另一例子, 一种类型的两个或多个层可以相互接触, 例如, 这可通过在实施例10中所述的两个保护层覆盖假勃姆石层来例证。

形成隔片的方法

本发明的一个方面涉及制造用于电流产生型电池中的隔片的方法, 隔片包括(i) 至少一个微孔性假勃姆石层和与之接触的(ii) 至少一个包括聚合物的防护涂层, 它克服了前面提及的制备隔片的普通方法的缺点。

一方面本发明的方法是形成隔片, 该隔片包括(i) 至少一个微孔性假勃姆石层和与之接触的(ii) 至少一个包括聚合物的防护涂层, 如本文中所述, 该方法包括以下步骤: (a) 在基片上涂敷第一液体混合物, A, 它包括勃姆石溶胶, 或另外, 在基片上涂敷第一液体混合物, B, 它包括一种或多种聚合物、单体或大单体, 以形成第一涂层; (b) 干燥在步骤(a)中所形成的第一涂层以形成微孔性假勃姆石层, 如果第一液体混合物用于步骤(a)的话, 或者另外, 干燥在步骤(a)中形成的第一涂层以形成防护涂层, 如果第一液体混合物B用于步骤(a)中, 以形成干燥的第一涂层; (c) 在步骤(b)中形成的涂层上涂敷包括一种或多种聚合物、单体或大单体的第二液体混合物B' 以形成第二涂层, 如果在步骤(b)中形成微孔性假勃姆石层的话, 或另外, 在步骤(b)中所

形成的涂层上涂敷包括勃姆石溶胶的第二液体混合物A'，如果在步骤(b)中形成防护涂层的话，从而形成第二涂层；(d)干燥在步骤(c)中形成的第二涂层以形成防护涂层，如本文中所述，如果第二液体混合物B'用于步骤(c)中，或另外，形成微孔性假勃姆石层，如本文中所述，如果第二液体混合物A'用于步骤(c)的话，从而形成了干燥的第二涂层。

在一个实施方案中，在形成防护涂层之后，该方法进一步包括固化所干燥的防护涂层以形成固化的防护涂层。干燥的涂层通过用能源处理进行固化而形成了包括固化聚合物的固化防护涂层。合适的能源包括，但不限于，热，紫外线，可见光，红外辐射，和电子束辐射。在一个实施方案中，在步骤(d)后，重复进行步骤(a)和(b)以形成第三涂层。可由形成第三涂层的这一方法形成的隔片的例子是由图4到8和11来说明。在一个实施方案中，在步骤(d)后，重复进行步骤(a)，(b)，(c)，和(d)以形成第三涂层和第四涂层。可由形成第三涂层和第四涂层的这一方法形成的隔片的实例在图9中进行说明。在一个实施方案中，步骤(a)，(b)，(c)，(d)，(a)和(b)用于液体混合物中形成防护涂层的合适单体和大单体的例子包括，但不限于，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，烯烃，环氧化物，乙烯醇，乙烯醚，和脲烷。合适的丙烯酸酯单体和大单体，包括但不限于，选自以下这些的化合物：聚乙二醇二丙烯酸酯，聚丙二醇二丙烯酸酯，乙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯，乙氧基化双酚A二丙烯酸酯，乙氧基化脂肪族脲烷丙烯酸酯，和乙氧基化烷基酚丙烯酸酯。此外，液体混合物的单体和大单体选自具有这里所述的通式 $R^1(R^2O)_n-R^3$ 的单体和大单体，以形成防护涂层。

液体混合物的单体和大单体的分子量在选择后，应使得在用于形成防护涂层的液体混合物被涂敷到微孔性假勃姆石层上的那些情况下，形成防护涂层的液体混合物不会显著地浸渍到微孔性假勃姆石层的孔隙中。在一个优选实施方案中，单体和大单体的分子量是大于2000。在更优选的实施方案中，单体和大单体的分子量是大于5000。

在一个实施方案中，第二液体混合物B或B可包括溶剂。该溶剂可

以是含水的或无水的。合适的溶剂包括，但不限于，水，丙酮，丁酮，乙腈，苯，甲苯，四氢呋喃，二噁烷，氯仿，戊烷，己烷，环己烷，乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸丁酯，和二氯甲烷。在一个实施方案中，液体混合物的溶剂包括本发明的单体中的一种或多种。

在一个实施方案中，用于形成防护涂层的液体混合物是聚合物胶乳的形式。这里使用的术语“胶乳”是指聚合物物质在含水介质中的稳定胶体分散液。

形成防护涂层的液体混合物渗透到微孔性假勃姆石层的孔隙中的过程可通过选择液体混合物的粘度来控制。例如，添加剂如聚合物可加入到将要形成防护涂层的液体混合物中以提高粘度和抑制或减慢该液体混合物渗透到该假勃姆石层的孔隙中。聚合物添加剂的例子包括，但不限于，聚丙烯酸酯类，聚甲基丙烯酸酯，聚氨酯类，聚烯烃类例如乙烯-丙烯聚合物，和纤维素塑料。另外，例如，附加的溶剂可用来自降低液体混合物的粘度。优选，用于形成防护涂层的该液体混合物具有15cP至500cP之间的粘度。除了粒度、分子量和粘度外，防止或最大程度减少将要形成防护涂层的液体混合物渗透到微孔性假勃姆石层的孔隙中的其它措施包括，但不限于，用溶剂预先润湿假勃姆石层以便在涂敷和干燥步骤中维持防护涂层。

在微孔性假勃姆石层中有缺陷如小裂纹时，形成防护涂层的液体混合物可理想地用于穿过假勃姆石层的缺陷区域来修复可利用的该缺陷。这是形成本发明隔片的方法的一个优点。

如果希望隔片的防护涂层有增加的机械强度或在性能上有一些其它改进，用于形成防护涂层的涂敷液体混合物可进一步包括颜料，和所获得的防护涂层被干燥的和任选加以固化，以形成涂有保护涂层的微孔性假勃姆石隔片。用于防护涂层的合适颜料包括，但不限于，胶态硅石，无定形硅石，表面处理硅石，胶体氧化铝，无定形的矾土，导电性炭黑，石墨，氧化锡，氧化钛和聚乙烯珠粒。用于聚合物防护涂层中的优选颜料是胶态硅石，无定形硅石，表面处理硅石，或它们的混合物。表面处理硅石，包括疏水的硅石在内，是尤其优选的。

如果希望在微孔性假勃姆石层中有增加的机械强度或一些其它改进如对基片的改进粘合性或涂层均匀性，包括勃姆石溶胶的液体混合物进一步包括这里所述的粘结剂，然后干燥以形成有粘结剂存在的微孔性假勃姆石层。粘结剂的类型如聚乙烯醇，粘结剂物质的量，如在该层中假勃姆石的重量的5-70%范围内，和有粘结剂的微孔性假勃姆石层的厚度是在1-50微米，优选1-25微米，更优选2-15微米，和最优选5-15微米范围内，都是在这里对于该微孔性假勃姆石隔片所描述的。

形成隔片的方法可用于生产自持型隔片或直接涂敷到电流产生型电池的层上的隔片，这些隔片包括(i)至少一个微孔性假勃姆石层，有或没有粘结剂存在于该假勃姆石层中，如本文中所述，和与之接触的(ii)至少一个这里所述的包括聚合物的聚合物防护涂层。该自持型隔片然后可被卷绕或另外制造成电流产生型电池。同时，该自持型隔片可以层压到电流产生型电池的另一层上。在形成本发明隔片的方法的一个实例中，其中防护涂层包括聚合物，通过以下方法将隔片直接涂敷到电流产生型电池的阴极的阴极活性层之上：(a)将用于形成防护涂层的包括勃姆石溶胶的第一液体混合物A或另外包括一种或多种聚合物、单体或大单体的第一液体混合物B涂敷到在合适集流器基片上的阴极涂层的最外层表面上；(b)干燥在步骤(a)中形成的该第一液体涂层以形成这里所述的微孔性假勃姆石隔片层，或另外，干燥在步骤(a)中形成的该第一涂层以形成这里所述的防护涂层；(c)在步骤(b)中形成的涂层上涂敷包括一种或多种聚合物、单体或大单体的第二液体混合物B'以形成第二涂层，如果在步骤(b)中形成微孔性假勃姆石层的话，或另外，在步骤(b)中所形成的涂层上涂敷包括勃姆石溶胶的第二液体混合物A'，如果在步骤(b)中形成防护涂层的话，从而形成第二涂层；(d)干燥在步骤(c)中形成的第二涂层以形成防护涂层，如本文中所述，如果第二液体混合物B'用于步骤(c)中，或另外，形成微孔性假勃姆石层，如本文中所述，如果第二液体混合物A'用于步骤(c)的话，从而形成了这里所述的干燥的第二涂层。任选地，在形成防护涂层之

后，该方法进一步包括固化该干燥的防护涂层以形成这里所述的固化的防护涂层。如果该防护涂层进一步包括颜料，由该方法形成的隔片的一个实例示于图1中。如果该防护涂层首先施涂于基片上和进一步包括颜料，则由该方法形成的隔片的一个实例示于图3中。

在另一实施方案中，通过以下方法形成自持型隔片：(a)将用于形成防护涂层的包括勃姆石溶胶的第一液体混合物A或另外包括一种或多种聚合物、单体或大单体的第一液体混合物B涂敷到在合适集流器基片上的阴极涂层的最外层表面上；(b)干燥在步骤(a)中形成的该第一液体涂层以形成这里所述的微孔性假勃姆石隔片层，或另外，干燥在步骤(a)中形成的该第一涂层以形成这里所述的防护涂层；(c)在步骤(b)中形成的涂层上涂敷包括一种或多种聚合物、单体或大单体的第二液体混合物B'以形成第二涂层，如果在步骤(b)中形成微孔性假勃姆石层的话，或另外，在步骤(b)中所形成的涂层上涂敷包括勃姆石溶胶的第二液体混合物A'，如果在步骤(b)中形成防护涂层的话，以形成第二涂层；(d)干燥在步骤(c)中形成的第二涂层以形成这里所述的防护涂层，如果第二液体混合物B'用于步骤(c)中，或另外，形成这里所述的微孔性假勃姆石层，如果第二液体混合物A'用于步骤(c)的话，从而形成了干燥的第二涂层；和，然后(e)从基片上剥离在前面步骤中形成的涂敷隔片多层结构以提供包括与这里所述的一个或多个包括聚合物的防护涂层接触的一个或多个微孔性假勃姆石层的自持型隔片。任选地，在形成防护涂层之后，该方法进一步包括固化该干燥的防护涂层以形成这里所述的固化的防护涂层。如果该防护涂层进一步包括颜料，由该方法形成的隔片的一个实例示于图2中。选择对第一涂敷层有弱粘合力的防粘基片，这样使隔片涂层能够容易地从基片上剥离但不损坏隔片。合适的基片包括，但不限于，在接受第一液体混合物的表面上有防粘涂层如硅酮、碳氟化合物和聚烯烃类的纸以及在接受第一液体混合物的表面上未处理或用防粘涂层处理过的柔性塑料膜如聚酯和聚苯乙烯膜。当它从基片上层离时涂层隔片的宽度可以是涂敷在基片上的全宽度或在它从基片上层离之前涂层隔片可以裁切成较窄的宽

度，如用于特定电流产生型电池中的所需宽度。

在涂层隔片的层离之后，通过使用在制造具有自持型隔片的电池的现有技术中已知的方法，将所获得的自持型涂层隔片直接用于形成电流产生型电池。另外，例如，在制成电流产生型电池之前，可在自持型隔片的假勃姆石层的未涂敷一侧上涂敷第二防护涂层；和/或自持型涂层隔片可层压到基片上的阴极活性层上，层压到阴极活性层和阴极集流器上，层压到阳极上，或层压到阳极和阳极集流器上。

生产本发明的隔片的另一个明显优点是隔片层涂敷基片上的涂层图案的灵活性。例如，可以在包括在集流器和阴极基片上的阴极活性层的上表面和侧边在内的整个阴极最外表面上涂敷该隔片层。通过在阴极活性层的整个最外层的、暴露的表面上以一定图案涂敷该隔片层，该阴极活性层因此完全包封在所有最外表面上，其中包括没有被普通自持型聚烯烃或其它多孔性的隔片接触或覆盖的阴极活性层的边缘或侧边。被本发明的隔片层完全包封对于提供绝缘表面防止在电流产生型电池的制造和使用过程中阴极发生任何短路而言的安全和电池性能是非常理想的。这一包封层在用作阻隔剂时对于高电池容量和长周期寿命也是非常理想的，该阻隔剂用于阻断或妨碍阴极活性层中的任何不溶性或高分子量物质迁移到阴极区域之外和类似地用于延迟阴极活性层中任何低分子量物质如可溶性多硫化物扩散到阴极区域之外。

电解质基元和制造它的方法

本发明提供了通过将这里所述的本发明隔片与在隔片孔隙内所含的电解质相结合用于生产电流产生型电池的电解质元件。电解质可以是现有技术中已知的无水和含水电解质类型中的任何一种。

制造用于本发明电流产生型电池的电解质基元的方法的一个方面包括以下步骤：(a)将这里所述的第一液体混合物涂敷到基片上；(b)干燥所述第一涂层；(c)在步骤(b)中形成的第一涂层上涂敷所述第二液体混合物；(d)干燥所述该第二涂层，形成了包括与在制造隔片的方法中所述的微孔性假勃姆石层接触的包含聚合物的防护涂层的隔片层，和(e)随后让涂有保护涂层的微孔性假勃姆石层的表面与电解质

(优选有机电解质)接触,从而引起电解质灌注到隔片的孔隙中。任选地,在形成防护涂层之后和在步骤(e)之前,防护涂层可用能源来固化,形成这里所述的有固化保护涂层的隔片。在电解质的灌注之前,该微孔性拟勃姆石层典型地具有这里对于微孔性假勃姆石隔片所述的 $0.02 - 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔隙容量和1纳米到300纳米的平均孔径。

如果希望有增加的机械强度或一些其它改进如对基片的改进粘合性或涂层均匀性,这里所述的包括勃姆石溶胶的涂敷用液体混合物进一步包括粘结剂,然后干燥以形成这里所述的有粘结剂存在的微孔性假勃姆石层。包括聚合物、单体或大单体的涂敷用液体混合物进一步包括颜料,第二种聚合物,或这里所述的其它添加剂。

在一个优选实施方案中,生产电解质元件的方法包括:(a)在基片的最外层表面的至少一个上为基片提供阴极活性层;(b)在该阴极活性层上涂敷第一液体混合物;(c)干燥在步骤(b)中形成的第一涂层以形成这里所述的微孔性假勃姆石层,或另外,这里所述的包含聚合物的保护涂层;(d)在第一个涂层上涂敷这里所述的第二液体混合物;(e)干燥在步骤(d)中形成的该第二涂层以形成涂有保护涂层的微孔性假勃姆石隔片;和(f)让涂有保护涂层的微孔性假勃姆石隔片的表面与电解质接触,从而引起电解质灌注到隔片的孔隙中。任选地,在形成防护涂层之后和在步骤(f)之前,还有一个将这里所述的包含聚合物的防护涂层加以固化的步骤。

用于本发明中的电解质用作供贮存和输送离子用的介质,并可以是电流产生型电池的现有技术中已知的电解质类型中的任何一种。能够贮存和输送离子的任何液体、固体或固体状物质都可以使用,只要该物质对阳极和阴极有足够的化学和电化学稳定性和该物质有利于离子在阳极和阴极之间的输送但不提供可能导致阳极和阴极之间短路的导电性。

用于本发明的电解质基元中的合适电解质的例子包括,但不限于,包含从液体电解质、凝胶聚合物电解质和固相聚合物电解质中选择的一种或多种电解质的有机电解质。

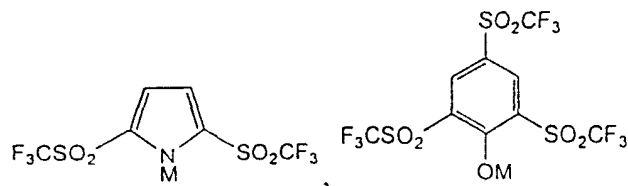
有用液体电解质的例子包括，但不限于，包含一种或多种电解质溶剂的那些，该溶剂选自N-甲基乙酰胺，乙腈，碳酸酯，砜类，环砜，脂族醚，环醚，甘醇二甲醚，硅氧烷，二氧戊环，N-烷基吡咯烷酮，它们的取代形式，和它们的掺混物；在其中添加了合适的离子电解质盐。

这些液体电解质的电解质溶剂本身可用作半固体或凝胶聚合物电解质中的增塑剂。有用的凝胶聚合物电解质包括，但不限于，除了包括足以提供所需半固体或凝胶状态的一种或多种电解质溶剂外，还包括一种或多种聚合物的那些。合适聚合物的例子包括，但不限于从聚氧化乙烯(PEO)，聚氧化丙烯，聚丙烯腈，聚硅氧烷，聚磷腈，聚酰亚胺，聚醚，磺化聚酰亚胺，全氟化膜(NAFION™树脂)，聚二乙基聚乙二醇，聚乙二醇二丙烯酸酯，聚乙二醇二甲基丙烯酸酯，前述物质的衍生物，它们的共聚物，它们的交联和网络结构，和它们的共混物中选择的那些；在其中添加了合适的离子电解质盐。

可用于本发明中的固相聚合物电解质包括，但不限于，包含选自以下这些的一种或多种聚合物的那些：聚醚，聚氧化乙烯(PEO)，聚氧化丙烯，聚酰亚胺，聚磷腈，聚丙烯腈(PAN)，聚硅氧烷，聚醚接枝聚硅氧烷，它们的衍生物，它们的共聚物，它们的交联和网络结构，和它们的共混物；在其中添加了合适的离子电解质盐。本发明的固相聚合物电解质任选进一步包含典型低于20wt%的一种或多种电解质溶剂。

为了改进电解质元件的离子传导性和其它电化学性质，电解质典型地包括一种或多种离子电解质盐。这里使用的液体电解质，凝胶聚合物电解质，和固相聚合物电解质包括离子电解质盐。

用于本发明中的离子电解质盐的例子包括，但不限于，MBr，MI， $MC10_4$ ， $MAsF_6$ ， $MSCN$ ， MSO_3CF_3 ， MSO_3CH_3 ， MBF_4 ， $MB(Ph)_4$ ， MPF_6 ， $MC(SO_2CF_3)_3$ ， $MN(SO_2CF_3)_2$ ， $MN-\overbrace{SO_2CF_2CF_2CF_2CF_2}^{\quad}-SO_2$ ，



等等，其中 M 是 Li 或

Na。

用于实施本发明的其它电解质盐是锂多硫化物，有机离子多硫化物的锂盐和在授权于 Lee 等人的 US 专利 No. 5, 538, 812 中公开的那些。优选的离子电解质盐类是 LiI, LiSCN, LiSO_3CF_3 (三氟甲烷磺酸锂盐) 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (胺化锂)。

由于本发明的微孔性假勃姆石层通常对于高分子量物质如典型用于凝胶聚合物电解质和固相聚合物电解质中的聚合物是不可渗透的，优选的是将电解质的聚合物组分以低分子量单体或大单体形式引入到假勃姆石层的孔隙中。随后，低分子量单体或大单体可固化成聚合物，从而提供所需类型的固态聚合物或凝胶聚合物电解质。合适的单体或大单体包括，但不限于，热-或辐射-可固化的单体或大单体。实例包括，但不限于，二乙烯基醚如四甘醇二乙烯基醚。为了提供对其中单体或大单体不会显著吸收的紫外线 (UV) 或可见光辐射的敏感性，普通光敏剂可加入来引起单体或大单体固化成聚合物材料。例如，可添加少量，如相对于单体或大单体而言的 0.2wt% 的 UV 增感剂。

本发明隔片的假勃姆石层的超细孔隙和强毛细管作用的突出优点是它被各种电解质的良好润湿性和将这些电解质保留在孔隙中的能力。因此，有可能将液体或粘性电解质物质引入到假勃姆石层的纳米级孔隙度的基质中但不会在隔片表面上有非常过量的液体或粘性物质。在一个实施方案中，在电池制造过程中电解质物质被保持低于涂有保护涂层的假勃姆石隔片的最外层表面。例如，这可用于防止聚合物电解质的粘性表面干扰卷绕或叠层电流产生型电池的多层构造的制造过程。对于液体电解质，不需要聚合物，和电解质组合物仅仅由电解质溶剂和离子电解质盐组成。

电流产生型电池和制造它的方法

本发明提供一种包括阴极和阳极和夹在阴极和阳极之间的电解质元件的电流产生型电池，其中电解质元件包括(a)隔片，该隔片包括(i)至少一个微孔性假勃姆石层和与之接触的(ii)至少一个包括聚合物的防护涂层，和(b)包含在隔片的孔隙内的电解质，优选有机电解质，它在本文中对于隔片和电解质元件，和对于制造本发明的隔片和电解质元件已被描述。隔片的假勃姆石层典型地在引入电解质之前具有 $0.02 - 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔隙容量，和具有1纳米到300纳米的平均孔径，正如本文中对于隔片的微孔性假勃姆石层所描述的那样。

虽然本发明的电流产生型电池可用于现有技术中已知的各种类型的原电池组和二次电池组，但优选的是在二次电池组或可再充电的电池组中使用这些电池，因为自持型或直接涂层的微孔性假勃姆石隔片的许多特征可用于帮助在许多次重复放电和充电周期中控制活性物质的化学过程。优选，该电池组具有棱柱形的构型。

多种多样的阳极活性物质可用于本发明的电流产生型电池的阳极中。本发明的电流产生型电池的合适阳极活性物质包括，但不限于，一种或多种金属或金属合金或一种或多种金属和一种或多种合金的混合物，其中该金属是选自元素周期表IA族和IIA族金属。本发明的合适阳极活性物质的例子包括，但不限于，碱金属插层的导电聚合物，如锂掺杂的聚乙炔，聚亚苯基，聚吡咯等，和碱金属插层的石墨和炭黑。包含锂的阳极活性物质是尤其有用的。优选的阳极活性物质是金属锂，锂-铝合金，锂-锡合金，锂插层的炭黑，和锂插层的石墨。

多种多样的阴极活性物质可用于本发明的电流产生型电池的阴极中。用于本发明的电池的合适阴极包括，但不限于，包含选自以下这些的阴极活性物质的阴极：电活性过渡金属硫族化物，电活性导电聚合物，和电活性含硫的材料。合适的过渡金属硫族化物的例子包括，但不限于，选自Mn, V, Cr, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os和Ir的过渡金属的电活性氧化物、硫化物和硒化物。优选的过渡金属硫族化物是钴、锰和钒的电活性氧化物。在一个实施方案中，本发明的电池的阴极包括电活性导电

聚合物。合适导电聚合物的例子包括，但不限于，选自聚吡咯、聚亚苯基、聚噻吩、聚乙炔的电活性和导电性聚合物。优选的导电聚合物是聚吡咯和聚乙炔。

优选的阴极活性物质是包括电活性含硫材料的那些。这里使用的术语“电活性含硫材料”涉及包括任何形式的元素硫的阴极活性物质，其中电化学活性牵涉到硫-硫共价键的断裂或形成。用于本发明的电池的阴极中的电活性含硫材料的性质可以在大范围内变化。元素硫和其它含硫材料的电活性是现有技术中众所周知的，并典型地包括在电池组的放电或阴极还原周期中锂化或锂离子硫化物的可逆形成。

在一个实施方案中，电活性含硫材料包括元素硫。

在一个实施方案中，该电活性含硫材料是有机的，即，它同时包括硫原子和碳原子。

在一个实施方案中，电活性含硫材料是聚合物。在一个实施方案中，该含硫的材料包括含硫的聚合物，后者包括选自共价-S_m-结构部分，离子-S_m⁻结构部分，和离子 S_m²⁻结构部分的多硫化物结构部分，S_m，其中 m 是等于或大于 3 的一个整数。在一个实施方案中，含硫的聚合物的多硫化物结构部分 S_m 的 m 是等于或大于 8 的一个整数。在一个实施方案中，多硫化物结构部分 S_m 是通过侧基上的端部硫原子中的一个或两个以共价键方式键接于含硫聚合物的聚合物骨架链上。在一个实施方案中，该多硫化物结构部分 S_m 包括共价-S_m-结构部分，该共价-S_m-结构部分是通过共价键连接于其两个端部硫原子上而被引入到含硫聚合物的聚合物骨架链上。

电活性含硫聚合物的例子包括，但不限于，包含具有通式 (CS_x)_n 和 (C₂S_z)_n 的一种或多种碳-硫聚合物的那些。包括通式 (CS_x)_n (其中 x 是在 1.2 到 2.3 范围内，和 n 是等于或大于 2 的一个整数) 的组合物被描述在授权于 Okamoto 等人的 US 专利 No. 5,441,831 中。附加例子包括其中 x 在大于 2.3 到大约 50 范围内，和 n 等于或大于 2 的那些，如在授权于 Skotheim 等人的 US 专利 No. 5,601,947 和 5,690,702 中所述。电活性含硫聚合物的附加例子包括具有通式 (C₂S_x)_n 的那些组合

物，其中 z 是在大于 1 到大约 100 范围内和 n 是等于或大于 2，如在属于 Skotheim 等人(共同受让人)的 US 专利 No. 5,529,860 和待审查 US 专利申请序列号 No. 08/602,323 中所述。

通式 $(CS_x)_n$ 和 $(C_2S_2)_n$ 的优选材料(在它们的氧化态)包括通式 $-S_m-$ 的多硫化物结构部分，其中 m 是等于或大于 3 的一个整数，或更优选，其中 m 是 3 到 10 的一个整数。在一个实施方案中， m 是 3 到 6 的一个整数。在一个实施方案中， m 是 3 到 8 的一个整数。在一个实施方案中， m 是 6 到 10 的一个整数。在一个实施方案中， m 是 8 到 10 的一个整数。在一个实施方案中，该多硫化物键包括 $-S-S-S-$ (即三硫化物)。在一个实施方案中，多硫化物键包括 $-S-S-S-S-$ (即四硫化物)。在一个实施方案中，多硫化物键包括 $-S-S-S-S-S-$ (即五硫化物)。在一个实施方案中，多硫化物键包括 $-S-S-S-S-S-S-$ (即六硫化物)。在一个实施方案中，多硫化物键包括 $-S-S-S-S-S-S-S-$ (即七硫化物)。在一个实施方案中，多硫化物键包括 $-S-S-S-S-S-S-S-S-$ (即八硫化物)。

电活性含硫聚合物的骨架可含有多硫化物 $-S_m-$ 主链键以及共价键连接的 $-S_m-$ 侧基。由于多重连接的硫原子 $-S_m-$ (其中 m 是等于或大于 3 的一个整数) 在这些物质中的存在，它们比单独含有二硫键 $-S-S-$ 的对应物质有更高的能量密度。

其它优选的电活性含硫聚合物是包括碳环重复基团的那些，如在属于 Gorkovenko 等人(共同受让人)的待审查 US 专利申请序列号 No. 08/995,112 中所述。

包括多硫化物结构部分 S_m (其中 m 是等于或大于 3 的一个整数) 的电活性含硫聚合物的其它例子是含有导电性聚合物和至少一种多硫化链与聚合物形成配合物的那些，如在授权于 Perichaud 等人的 US 专利 No. 4,664,991 中所述。

电活性含硫聚合物的其它例子包括含有二硫键的有机硫物质，虽然与含有多硫化物键的对应物质相比它们的较低比容量使得很难在电流产生型电池中获得所需高容量。然而，它们也能够以共混物形式用于在本发明的固体复合阴极中的有元素硫和/或有包含多硫化物结构

部分的含硫聚合物的阴极活性层中并发挥它们的电化学性能，它们的已知的与在电池的周期中产生的锂多硫化物和锂硫化物的相互作用，和任选的，它们在电池的制造过程中的熔化性能，从而在本发明的电流产生型电池中获得所需高容量。包含二硫基的这些电活性含硫物质的例子包括在 US 专利 No. 4, 739, 018(授权于 Armand 等人); US 专利 No. 4, 833, 048 和 4, 917, 974(都属于 De Jonghe 等人); US 专利 No. 5, 162, 175 和 5, 516, 598(都属于 Visco 等人); 和 US 专利 No. 5, 324, 599(Oyama 等人)中描述的那些。

电活性含硫物质的其它合适的实例包括通式 C_vS 的物质，其中 v 是在大约 4 到大约 50 范围内的数值，如在 US 专利 No. 4, 143, 214(Chang 等人)中所述。电活性含硫聚合物的其它例子是含有一种或多种具有一般可写成 $(CS)_w$ (其中 w 是至少 5 的一个整数)的许多一硫化碳单元的聚合物化合物的那些，如在 US 专利 No. 4, 152, 491(Chang 等人)中所述。

本发明的固体复合阴极所用的电活性含硫聚合物典型地具有含有在大约 50wt%和 98wt%之间的硫的元素组成。在一个实施方案中，含硫聚合物包括大于 75wt%的硫，和，优选，大于 86wt%的硫，和，最优选，大于 90wt%的硫。

在本发明的电流产生型电池的另一个实例中，电解质元件的电解质是有机电解质，它包括选自液体电解质、凝胶聚合物电解质和固相聚合物电解质的一种或多种电解质。

形成本发明的电流产生型电池的方法包括提供阳极和阴极和将这里所述的本发明电解质元件放入该阳极和阴极之间。

在制造电流产生型电池的方法的一个实例中，电解质元件的电解质是有机电解质，后者包括从液体电解质，凝胶聚合物电解质，和固相聚合物电解质中选择的一种或多种电解质。

本发明的隔片和电解质基元的产品设计和制造它们的方法的灵活性提供了可供选择的方案：在将物质制成电池的后一阶段或最后阶段中有效地将电解质或电解质的离子电解质盐引入到电流产生型电池

中。这在当离子电解质盐是吸湿性的和难于作为电解质元件的一部分来涂敷和因此在干燥室设备中电池的制造和气密封之前难以避免吸收水分时尤为理想。这在当离子电解质盐增加粘度和另外还干扰液体或聚合物电解质润湿和渗透到隔片和阴极层中时也是理想的。在一个优选实施方案中，在电流产生型电池的多层结构的卷绕或叠层过程之后该电解质与电解质元件的隔片层接触。例如，在阳极和阴极之间包封隔片之后，还有一个后续步骤，该步骤包括电解质，例如包含一种或多种离子电解质盐和一种或多种电解质溶剂的溶液，浸渗到电解质元件中。在这些多层电池堆积体中，本发明隔片的优异润湿和强毛细管作用在促进电解质(优选液体有机电解质)浸渗和填充隔片的孔隙中是理想的。在最优选的实施方案中，包封在阳极和阴极之间的电解质元件最初不含离子电解质盐，和电解质元件所需要的离子电解质盐是利用吸取包含一种或多种离子电解质盐和一种或多种电解质溶剂的高浓度溶液的后续步骤提供的。为了在有机电解质中达到所需最终浓度的离子电解质盐，在吸取的高浓度溶液中离子电解质盐的浓度将相应地高于这一所需最终浓度。

实施例

在为了说明目的提供的而无限制意义的下面实施例中描述本发明的几个实施方案、

对比实施例 1

通过将 75 份元素硫(购自 Aldrich Chemical Company, 密尔沃基, WI), 20 份导电性炭质颜料 PRINTEX XE-2(可从 Degussa Corporation, Akron, OH 获得的炭质颜料的商标)和 5 份 PYROGRAF-III(可从 Applied Sciences, Inc., Cedarville, OH 获得的碳丝的商标)分散在异丙醇中所形成的混合物涂敷到 17 微米厚导电性的碳覆层的铝箔基片(产品 No. 60303, 可从 Rexam Graphics, South Hadley, MA 获得)上可制备阴极。在干燥和研光之后, 涂敷的阴极活性层厚度是大约 12 微米。该阳极是厚度大约 50 微米的锂箔。该电解质是双(三氟甲基)磺酰胺化锂(胺化锂, 购自 3M Corporation, 圣保罗, 明尼苏达州)在 1,3-二氧戊

环和二甲氧基乙烷的 50:50 体积比混合物中的 0.75 M 溶液。所使用的多孔性隔片是 16 微米 E25 SETELA (聚烯烃隔片的商标, 可从日本东京 Tonen Chemical Corporation 获得, 也可从 Mobil Chemical Company, Films Division, Pittsford, NY 获得)。

上述各组件被组合成阴极/隔片/阳极的层状结构, 它被卷绕和压缩, 其中液体电解质填充隔片和阴极的空隙区域而形成了电极面积为大约 100cm^2 的棱柱形电池。分别以 $0.5/0.3\text{ mA/cm}^2$ 对这些电池进行放电-充电周期, 其中在 1.3V 的电压下放电切断和在 3V 或 5 小时充电则充电切断, 无论那一个优先进行。在第五个周期中这些电池的典型容量是 90 mAh (728 mAh/g 电池中元素硫的比容量), 经过后面 15 个周期之后总容量衰退了大约 22%。

对比实施例 2

根据下面的程序制备有粘结剂存在的假勃姆石的微孔层。制备在水中包括 86 重量份(固含量)的 DISPAL 11N7-12 (勃姆石溶胶的商标, 可从 CONDEA Vista Company, Houston, TX 获得), 6 重量份(固含量)的 AIRVOL 125 (聚乙烯醇聚合物的商标, 可从 Air Products, Inc., Allentown, PA 获得), 3 重量份的聚氧化乙烯 (900,000 Mw, 可从 Aldrich Chemical Company, 密尔沃基, WI 获得) 和 5 重量份 聚氧化乙烯二甲基醚, M-250, (Fluka Chemical Company, Ronkonkoma, NY) 的涂料混合物。这一涂料混合物通过使用缝隙涂料器被直接涂敷到对比实施例 1 的阴极活性层上, 以使干燥假勃姆石涂层厚度是大约 12 微米和随后在 130°C 下干燥。与对比实施例 1 中一样构造棱柱形电池, 只是阴极和聚烯烃隔片被所述假勃姆石涂敷过的阴极替代。在与对比实施例 1 中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第五周期中这些电池的容量是 60 mAh (584 mAh/g 电池中元素硫的比容量), 经过后面 15 个周期之后总容量衰退了大约 8%。这些棱柱形电池的制造是困难的, 因为假勃姆石涂层的易碎性。

实施例 1

CD 9038 (乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯的商标, 可从 Sartomer

Inc., Exton, PA 获得)和 CN 984(脲烷丙烯酸酯的商标,可从 Sartomer Inc., Exton, PA 获得)的 3:2 重量比的 5wt%溶液是通过将这些大单体溶解在乙酸乙酯中制备的。向该溶液中添加 0.2t%的 ESCURE KTO(光敏剂的商标,可从 Sartomer Inc., Exton, PA 获得)。该溶液被涂敷到对比实施例 2 的假勃姆石涂敷过的阴极上,并加以干燥以除去所存在的溶剂和形成防护涂层。在微孔性假勃姆石层的表面上包含大单体形式的聚合物的干燥防护涂层的涂层厚度是 4 微米。干燥的膜然后通过将它放置在 FUSION Model P300 UV 曝光装置(购自 Fusion Systems Company, Torrance, CA)的输送带上并将它暴露于 UV 灯 30 秒来固化,从而形成了包含聚合物的固化防护涂层。与对比实施例 2 中一样构造棱柱形电池,只是假勃姆石涂敷过的阴极被这一涂有保护涂层的假勃姆石涂敷过的阴极替代。在与对比实施例 I 中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第五周期中这些电池的容量是 60 mAh(541 mAh/g 电池中元素硫的比容量),经过后面 7 个周期之后总容量衰退了大约 14%。在棱柱形电池的制造过程中隔片的柔性和耐久性被防护涂层显著改进,这些电池的周期行为没有明显受影响。

实施例 2

与实施例 1 中一样制备棱柱形电池,只是防护涂敷溶液除了含有实施例 1 的大单体外,还含有 5wt%的 CAB-O-SIL TS-530(煅制二氧化硅颜料的商标,可从 Cabot Corporation, Tuscola, IL 获得),后者通过超声波处理被分散在该溶液中。颜料着色的防护涂层的厚度是大约 4 微米。在与对比实施例 1 中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第五个周期中这些电池的典型容量是 80 mAh(708 mAh/g 电池中元素硫的比容量),经过后面 15 个周期之后总容量衰退了大约 25%。隔片的柔性通过这一面涂料层得以改进,这些电池的容量也得到改进。与对比实施例 2 的仅仅包括假勃姆石涂层的棱柱形电池相比,这些棱柱形电池的制造有显著的改进。

实施例 3

与实施例 2 中一样构造棱柱形电池,只是阴极面积放大到 347 cm^2

和电解质是胺化锂在 1,3-二氧戊环和二甲氧基乙烷的 30:40 体积比混合物中的 1.4 M 溶液。在与对比实施例 1 中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第三周期中电池的典型比容量是 729 mAh/g 电池中元素硫, 经过后面的 20 个周期之后总容量衰退 3%。涂有保护涂层的隔片的柔性和韧度允许制造更大的电池。根据对比实施例 2 来构造 347 cm² 的棱柱形电池的努力宣告彻底失败, 因为没有防护涂层的假勃姆石层的易碎性。

对比实施例 3

与对比实施例 1 中一样构造棱柱形电池, 只是阴极面积放大到 347cm², 和电解质是在实施例 3 中所用的电解质。在与对比实施例 1 中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第三周期中电池的典型比容量是 963 mAh/g 电池中元素硫, 经过后面的 20 个周期之后总容量衰退 14%。

实施例 4

与实施例 3 中一样构造棱柱形电池, 只是各电池的阴极面积是 500cm²。在与对比实施例 1 中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第五周期中电池的比容量是 850 mAh/g 电池中元素硫, 经过后面的 80 个周期之后总容量衰退 17%。在 100 个周期之后这些电池的平均容量是在第五周期中比容量的 77%。

对比实施例 4

与对比实施例 3 中一样构造棱柱形电池, 只是阴极面积是 500cm²。在与对比实施例 1 中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第五周期中电池的比容量是 812 mAh/g 电池中元素硫, 经过后面的 80 个周期之后总容量衰退 13%。

实施例 5

与实施例 2 中一样构造棱柱形电池, 只是阴极面积放大到 1000cm²。在与对比实施例 1 中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第五周期中电池的典型容量是 836 mAh(电池的比容量是 669 mAh/g 电池中元素硫), 和在第 21 个周期中, 总容量是在第五周期中

容量的 62%。

实施例 6

与实施例2中一样制造棱柱形电池，只是阴极面积放大到 800cm^2 ，和在包含聚合物的防护涂层被固化之后，在表面上涂敷6微米厚度的第二假勃姆石层而形成了包括三层的隔片：第一假勃姆石层，中间防护涂层，和第二假勃姆石层。该电解质是胺化锂在1,3-二氧戊环和二甲基乙烷的30:40体积比混合物中的1.4 M溶液。分别在 $0.44/0.25\text{mA/cm}^2$ 的电流密度下对这一电池进行放电-充电周期。在第五周期中电池的典型容量是911 mAh，在后面的30个周期之后总容量衰退大约0.9%。

实施例 7

在乙酸乙酯中制备聚(甲基丙烯酸丁酯)，M.W. 337,000，(可以从Aldrich Chemical Company，密尔沃基 WI 获得)的3%溶液。对比实施例1的阴极活性层用该聚(甲基丙烯酸丁酯)溶液涂敷，在干燥后得到大约1微米厚度的防护涂层。在这一防护涂层上涂敷了大约12微米厚度的假勃姆石层，如对比实施例2中所述。在干燥该拟勃姆石层之后，第三层防护性的聚合物涂层(如实施例2中所述)被涂敷在假勃姆石层的表面上，其中该涂层厚度是大约4微米。涂敷在阴极活性层上的该隔片包括三层：(1)第一防护涂层，(2)中间假勃姆石层，和(3)第二防护涂层。

与对比实施例2中一样构造小瓶状电池。在与对比实施例1中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第五周期中这些电池的典型比容量是600-670 mAh/g 电池中元素硫，和在第50周期中是635-700 mAh/g 电池中元素硫。在后面的100个周期中，从第五周期计算的容量的衰退率是大约0.5%/每周期。

实施例 8

对比实施例1的阴极活性层被涂有大约6微米厚度的假勃姆石隔片层，与对比实施例2中一样。这一隔片层用实施例7的聚(甲基丙烯酸丁酯)溶液涂敷，在干燥后得到大约4微米厚度的涂层。在这一涂层上接

着涂敷了大约6微米厚度的第二假勃姆石层。涂敷在阴极上的该隔片包括三层：(1)第一假勃姆石，(2)包括聚合物层的中间防护涂层，和(3)第二假勃姆石层。

与实施例7中一样构造小瓶状电池，在与对比实施例1中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第五周期中这些电池的典型比容量是680-715 mAh/g 电池中元素硫，和在第50周期中是650-720 mAh/g 电池中元素硫。在后面的100个周期中，从第五周期计算的容量的衰退率是大约0.2%/每周期。

对比实施例5

通过将65份元素硫，15份导电性炭质颜料PRINTEX XE-2，15份石墨颜料(可从Fluka Chemical Company, Ronkonkoma, NY获得)和5份煅制二氧化硅CAB-O-SIL EH-5(硅石颜料的商标，可从Cabot Corporation, Tuscola, IL获得)分散在异丙醇中所形成的混合物涂敷到17微米厚导电性的碳覆层的铝涂层的PET基片(可从Rexam Graphics, South Hadley, MA获得)上来制备阴极。在干燥和研光之后，涂敷的阴极活性层厚度是大约15-18微米。该阳极是厚度大约50微米的锂箔。该电解质是双(三氟甲基)磺酰胺化锂在1,3-二氧戊环和二甲氧基乙烷的30:40体积比混合物中的1.4 M溶液。所用多孔性聚烯烃隔片是16微米E25 SETELA。

上述各组件被组合成阴极/隔片/阳极的层状结构，它被卷绕和压缩，其中液体电解质填充隔片和阴极的空隙区域而形成了电极面积为大约800cm²的棱柱形电池。分别以0.44/0.31 mA/cm²对这些电池进行放电-充电周期，其中在1.5V的电压下放电切断和在2.8V或120%超载下则充电切断，无论那一个优先进行。在第五个周期中这些电池的典型容量是700-800 mAh(800-900 mAh/g 电池中元素硫的比容量)，经过后面15个周期之后总容量衰退了大约2.5%。

实施例9

对比实施例5的阴极活性层用Hycar 1571和Hycar 1578×1(丙烯酸-丁二烯胶乳和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯胶乳各自的商标，可从B.F.

Goodrich Specialty Chemicals, Cleveland, OH获得)的1:1混合物的15wt%溶液涂敷, 在干燥后得到大约2微米厚度的第一防护涂层。在这一防护涂层上涂敷了大约10微米厚度的假勃姆石层, 如对比实施例2中所述。在干燥该拟勃姆石层之后, 第三层, 即第二防护性的聚合物涂层(如实施例2中所述)被涂敷在假勃姆石层的表面上, 其中该涂层厚度是大约3微米。涂敷在阴极活性层上的该隔片因此包括三层: (1)第一防护涂层, (2)中间假勃姆石层, 和(3)第二防护涂层。

与对比实施例5中一样构造棱柱形电池, 只是阴极和聚烯烃隔片被所述涂有隔片的阴极替代。在与对比实施例5中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第10个周期中这些电池的典型比容量是大约670 mAh/g 电池中元素硫。在下面的15个周期中总容量衰退率是7.7%。

实施例10

对比实施例2的涂有假勃姆石的阴极用Hycar 1571和Hycar 1578×1的1:1混合物的15wt%溶液涂敷, 在除去所存在的溶剂之后形成了大约2微米厚度的第一防护涂层。实施例1的聚合物溶液被涂敷在这一胶乳聚合物涂敷过的假勃姆石层上并干燥。在微孔性假勃姆石层的表面上包含大单体形式的聚合物的第二干燥防护涂层的涂层厚度是4微米。该干燥膜然后通过使用实施例1中所述的UV灯进行固化, 形成了包括聚合物的固化第二防护涂层。涂敷在阴极活性层的表面上的这一隔片包括三层: (1)假勃姆石层, (2)第一防护涂层, 和(3)第二防护涂层。

与对比实施例2中一样构造棱柱形电池, 只是假勃姆石涂敷过的阴极被这一涂有保护涂层的假勃姆石涂敷过的阴极替代。在与对比实施例5中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第5个周期中这些电池的典型比容量是大约550 mAh/g 电池中元素硫。

实施例11

对比实施例2的涂有假勃姆石的阴极用Hycar 1571和Hycar 1578×1的1:1混合物的15wt%溶液涂敷, 在除去所存在的溶剂之后形成了大约2微米厚度的第一防护涂层。在这一涂层上接着涂敷了大约6微米厚度的

第二假勃姆石层。实施例1的聚合物溶液被涂敷该第二假勃姆石层上，干燥和固化。在微孔性假勃姆石层的表面上包含大单体形式的聚合物的第二干燥防护涂层的涂层厚度是4微米。涂敷在阴极活性层的表面上的这一隔片包括四层：(1)第一假勃姆石层，(2)第一防护涂层，(3)第二假勃姆石层，和(4)第二防护涂层。

与对比实施例2中一样构造棱柱形电池，只是假勃姆石涂敷过的阴极被这一涂有保护涂层的假勃姆石涂敷过的阴极替代。在与对比实施例5中同样的电流密度下对这些电池进行放电-充电周期。在第5个周期中这些电池的典型比容量是大约620 mAh/g电池中元素硫。

尽管已经参考特定和一般的实施方案详细地描述了本发明，但是所属领域中的技术人员将会认识到在不脱离本发明的精神和范围的前提下能够作各种变化和改进。

图 1

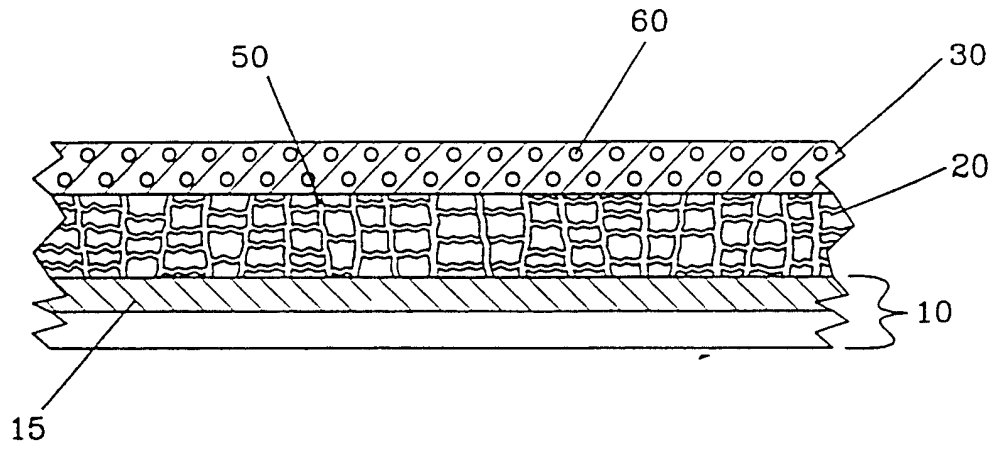


图 2

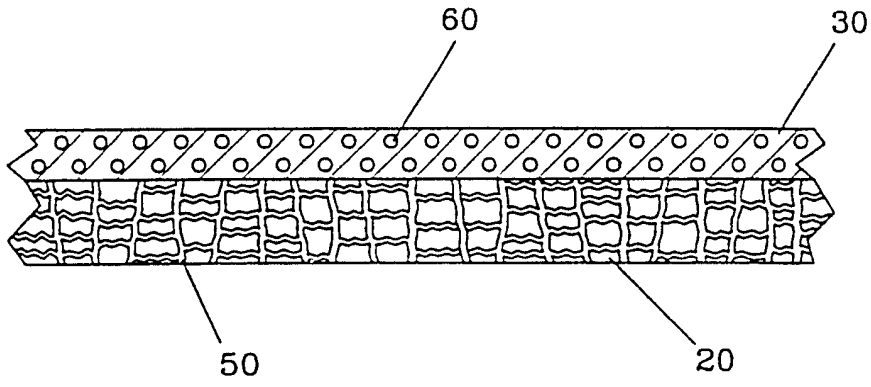


图 3

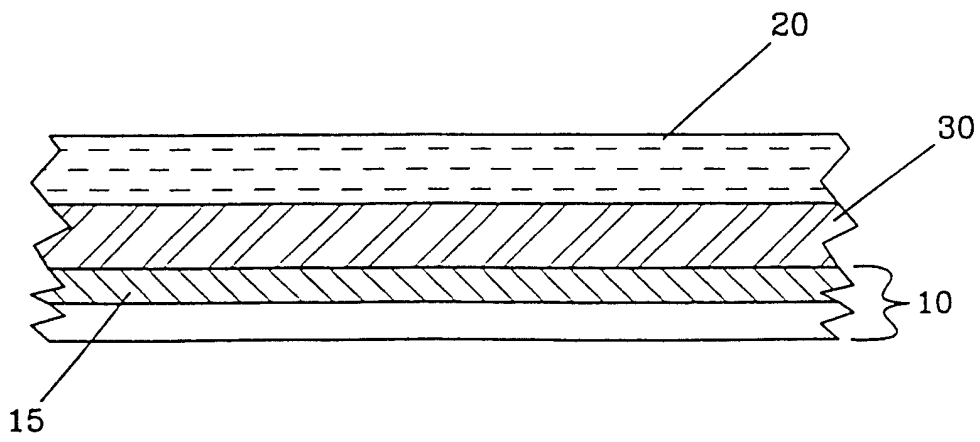


图 4

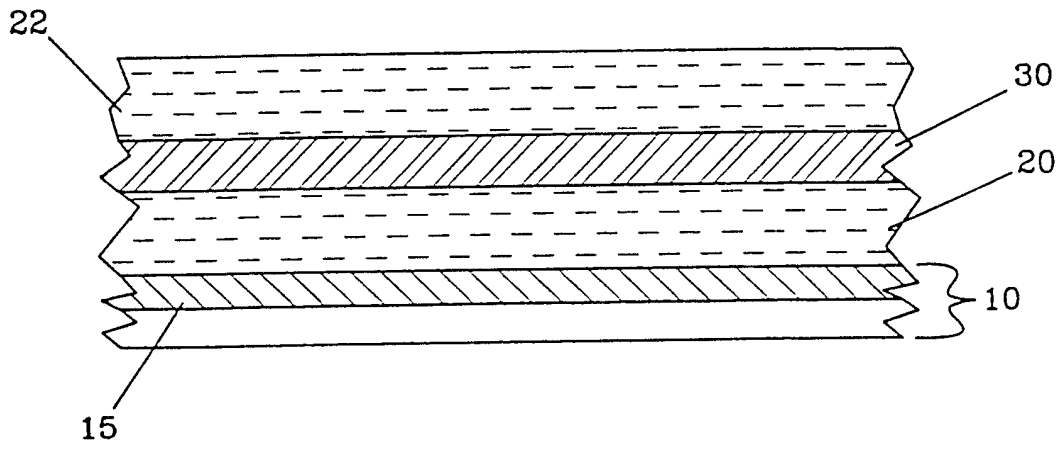


图 5

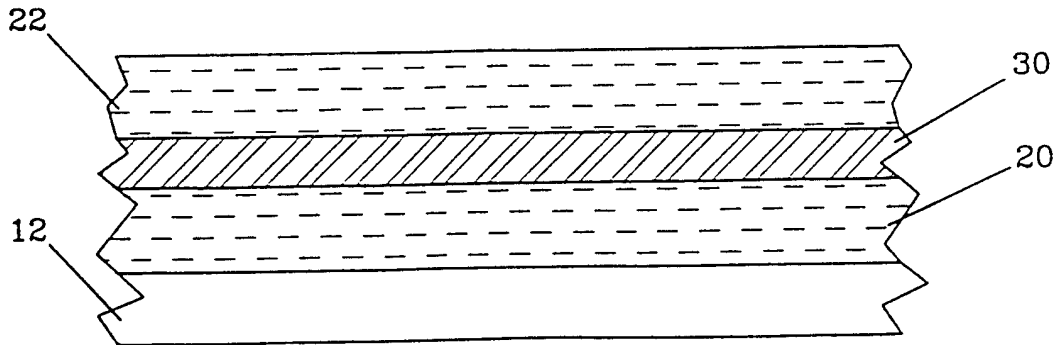


图 6

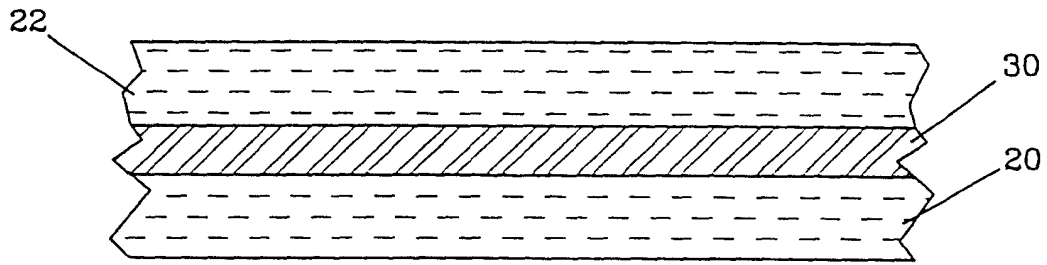


图 7

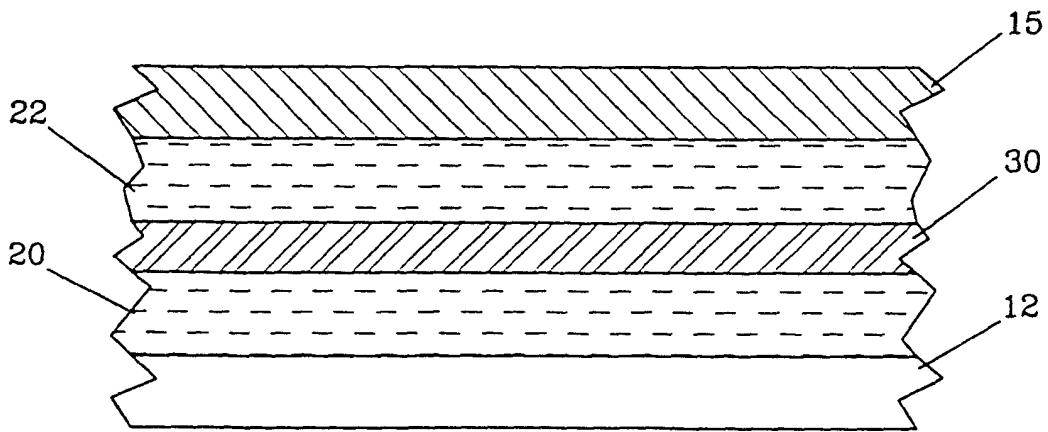


图 8

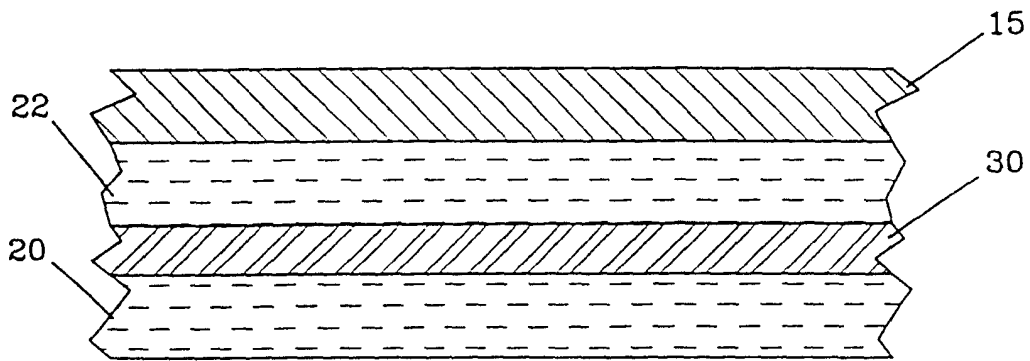


图 9

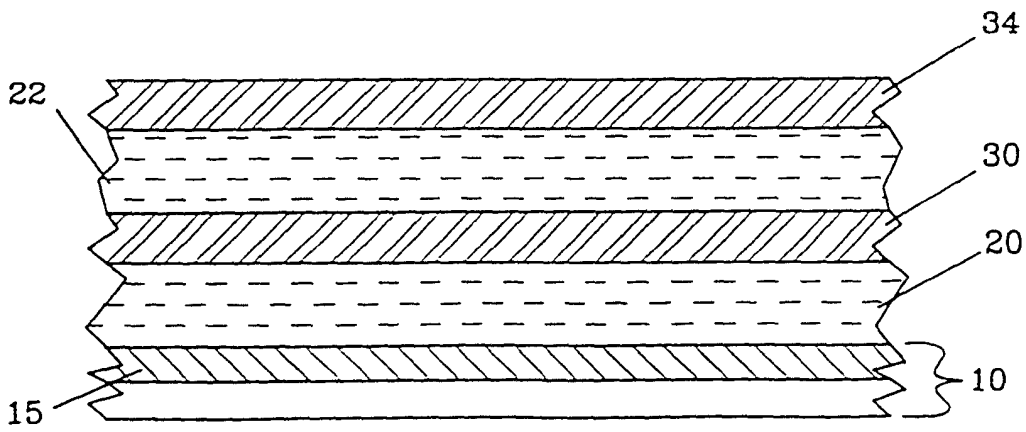


图 10

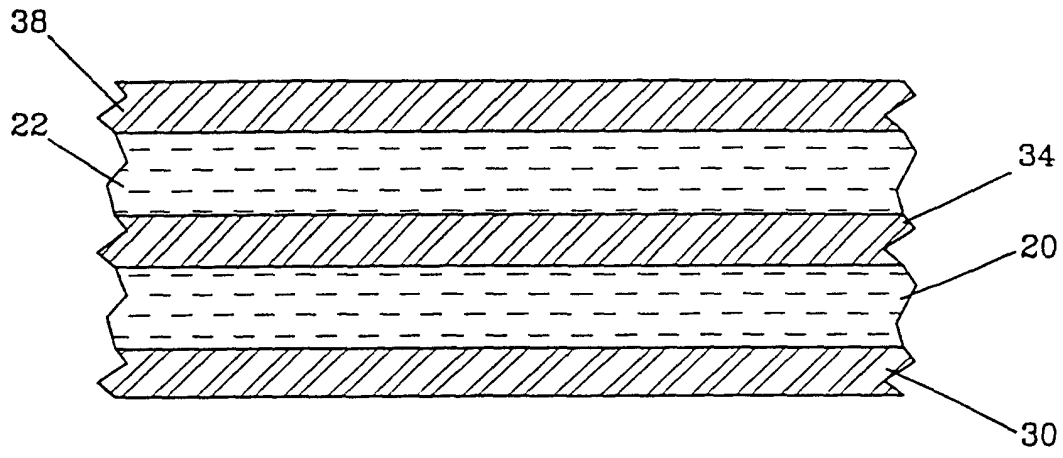


图 11

