



(10) 授权公告号 CN 111742425 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 04

(21) 申请号 201980013689.2

(22) 申请日 2019.11.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111742425 A

(43) 申请公布日 2020.10.02

(30) 优先权数据
10-2018-0134654 2018.11.05 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.08.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2019/014844 2019.11.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/096310 KO 2020.05.14

(73) 专利权人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔

(72) 发明人 成东昱 申铉京 李鍾允 张大成

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

专利代理师 徐金国

(51) Int.Cl.
H01M 50/491 (2021.01)
H01M 10/42 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01G 11/52 (2013.01)
H01M 50/431 (2021.01)
H01M 50/443 (2021.01)
H01M 50/414 (2021.01)
H01M 50/489 (2021.01)

(56) 对比文件
CN 104205415 A, 2014.12.10
CN 104205415 A, 2014.12.10
KR 20180018408 A, 2018.02.21
WO 2017188537 A1, 2017.11.02
CN 104221184 A, 2014.12.17

审查员 张晓燕

权利要求书2页 说明书15页 附图1页

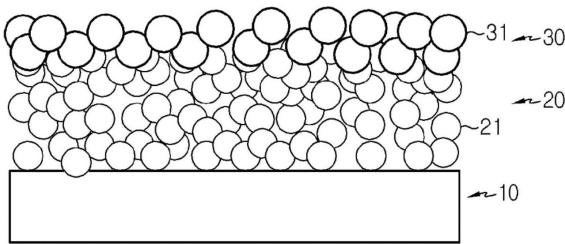
(54) 发明名称

用于电化学装置的隔板和包含该隔板的电化学装置

(57) 摘要

本公开内容涉及一种隔板和包括该隔板的电化学装置。所述隔板包括多孔聚合物基板、第一多孔涂层和第二多孔涂层,其中与所述第二多孔涂层中包含的第二无机颗粒相比,所述第一多孔涂层中包含的第一无机颗粒具有更低的硬度。由于所述隔板设置有至少两个包含具有不同硬度的无机颗粒的多孔涂层,因此可以提高介电击穿电压,从而提供一种安全性提高的电池。还可以减少由热或压力引起的隔板的变形。

100



1. 一种用于电化学装置的隔板,所述隔板包括:

具有多个孔的多孔聚合物基板;

第一多孔涂层,所述第一多孔涂层形成在所述多孔聚合物基板的至少一个表面上,并包含第一无机颗粒和位于所述第一无机颗粒的全部或部分表面上以将所述第一无机颗粒彼此连接并将它们固定的第一粘合剂聚合物;和

第二多孔涂层,所述第二多孔涂层形成在所述第一多孔涂层的至少一个表面上,并包含第二无机颗粒和位于所述第二无机颗粒的全部或部分表面上以将所述第二无机颗粒彼此连接并将它们固定的第二粘合剂聚合物,

其中所述第一无机颗粒的莫氏硬度为4.5或更小,所述第二无机颗粒的莫氏硬度为7或更大,

所述第二多孔涂层是所述隔板的最外层,并且

所述第一无机颗粒与所述第二无机颗粒的莫氏硬度之差为2.5或更大。

2. 根据权利要求1所述的用于电化学装置的隔板,其中所述第一无机颗粒包括勃姆石、氧化锌、氧化镁、氢氧化镁、氢氧化铝、或它们的混合物。

3. 根据权利要求1所述的用于电化学装置的隔板,其中所述第二无机颗粒包括氧化铝、氮化铝、或它们的混合物。

4. 根据权利要求1所述的用于电化学装置的隔板,其中所述第一无机颗粒的平均粒径为50nm至3000nm。

5. 根据权利要求1所述的用于电化学装置的隔板,其中所述第二无机颗粒的平均粒径为50nm至3000nm。

6. 根据权利要求1所述的用于电化学装置的隔板,其中所述第一无机颗粒与所述第一粘合剂聚合物的重量比为20:80至95:5。

7. 根据权利要求1所述的用于电化学装置的隔板,其中所述第二无机颗粒与所述第二粘合剂聚合物的重量比为20:80至95:5。

8. 根据权利要求1所述的用于电化学装置的隔板,其中所述第一多孔涂层的厚度为1 μ m至20 μ m,所述第二多孔涂层的厚度为1 μ m至20 μ m。

9. 根据权利要求1所述的用于电化学装置的隔板,其中所述第一粘合剂聚合物和所述第二粘合剂聚合物各自独立地包括聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)、聚丙烯酸乙基己酯(polyethylhexyl acrylate)、聚丙烯酸丁酯(polybutylacrylate)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚乙烯基吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone)、聚乙酸乙烯酯(polyvinylacetate)、丙烯酸乙基己酯(ethylhexyl acrylate)和甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)的共聚物、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯(polyethylene-co-vinyl acetate)、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)、氰乙基普鲁兰多糖(cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇(cyanoethylpolyvinylalcohol)、氰乙基纤维素(cyanoethylcellulose)、氰乙基蔗糖(cyanoethylsucrose)、普鲁兰多糖(pullulan)、羧甲基纤维素(carboxyl methyl

cellulose)、或它们的混合物。

10. 根据权利要求1所述的用于电化学装置的隔板,其中含有粘合剂树脂颗粒的粘合剂层进一步形成在所述第二多孔涂层上。

11. 根据权利要求10所述的用于电化学装置的隔板,其中所述粘合剂树脂颗粒包括选自丁苯橡胶 (Styrene Butadiene Rubber, SBR)、丁腈橡胶 (acrylonitrile-butadiene rubber)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶 (acrylonitrile-butadiene-styrene rubber)、丙烯酸乙基己酯 (ethylhexyl acrylate) 和甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate) 的共聚物、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile)、聚氯乙烯 (polyvinylchloride)、聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride)、聚乙烯醇 (polyvinylalcohol)、苯乙烯 (Styrene)、和聚氰基丙烯酸酯 (polycyanoacrylate) 中的任一者,或它们的混合物。

12. 一种电化学装置,所述电化学装置包括阴极、阳极和插置于所述阴极和所述阳极之间的隔板,其中所述隔板为如权利要求1至11中任一项所限定的隔板。

13. 根据权利要求12所述的电化学装置,所述电化学装置为锂二次电池。

用于电化学装置的隔板和包含该隔板的电化学装置

技术领域

[0001] 本公开内容涉及一种适用于诸如锂二次电池的电化学装置的隔板以及包括该隔板的电化学装置。

[0002] 本申请要求于2018年11月5日在韩国提交的韩国专利申请第10-2018-0134654号的优先权,通过引用将上述专利申请的公开内容结合在此。

背景技术

[0003] 近来,储能技术已受到越来越多的关注。随着储能技术的应用已扩展到移动电话、便携式摄像机和笔记本电脑的能源,甚至扩展到电动车辆的能源,对电化学装置的研究和开发工作已越来越多地得以实现。在这种情况下,电化学装置受到最广泛的关注。在这些电化学装置中,可充电二次电池的开发一直是关注的焦点。最近,为了在开发这种电池时提高容量密度和比能,已经进行了有关设计新型电极和电池的积极研究。

[0004] 在市售二次电池中,20世纪90年代初期开发的锂二次电池备受关注,因为与使用含水电解质的诸如Ni-MH、Ni-Cd和硫酸铅蓄电池的传统电池相比,它们具有更高的工作电压和明显更高的能量密度。

[0005] 虽然这些电化学装置已经由许多生产公司生产,但其安全特性却显示出不同的迹象。评估和确保这些电化学装置的安全性非常重要。最重要的考虑是电化学装置在发生故障时不应对使用者造成伤害。为此,安全标准严格控制电化学装置中的着火和烟雾排放。关于电化学装置的安全特性,极为担心的是当电化学装置过热而引起隔板的热失控或穿孔时的爆炸。特别地,常规地用作电化学装置的隔板的聚烯烃基多孔基板由于其材料特性和其制造过程中的特性(包括取向)而在100℃或更高的温度下表现出严重的热收缩行为,从而导致阴极和阳极之间的短路。

[0006] 为了解决电化学装置的上述安全问题,已经提出了一种具有多孔涂层的隔板,这种多孔涂层是通过将过量的无机颗粒与粘合剂聚合物的混合物施加至具有多个孔的多孔基板的至少一个表面上而形成的。

[0007] 为了提高电池的能量密度,已经开发出这种隔板以使其可以具有较小的厚度并且可以形成薄膜。然而,随着隔板的厚度减小,电池的介电击穿电压减小,从而导致电池安全性下降和耐压测试(Hi-pot test)的缺陷率增加。

[0008] 此外,当组装具有插置于电极之间的隔板的电池时,在层压步骤等期间施加热和压力,因此介电击穿电压降低,从而引起诸如隔板的变形的问题。

发明内容

技术问题

[0010] 本公开内容旨在提供一种用于电化学装置的隔板,该隔板为电池提供高介电击穿电压和高安全性,当向该隔板施加热或压力时,该隔板不易变形并且显示出提高的机械强度。

[0011] 本公开内容还旨在提供一种包括所述隔板的电化学装置。

[0012] 技术方案

[0013] 在本公开内容的一个方面中,提供如以下实施方式中任一项所限定的用于电化学装置的隔板。

[0014] 根据本公开内容的第一实施方式,提供一种用于电化学装置的隔板,所述隔板包括:

[0015] 具有多个孔的多孔聚合物基板;

[0016] 第一多孔涂层,所述第一多孔涂层形成在所述多孔聚合物基板的至少一个表面上,并包含第一无机颗粒和位于所述第一无机颗粒的全部或部分表面上以将所述第一无机颗粒彼此连接并将它们固定的第一粘合剂聚合物;和

[0017] 第二多孔涂层,所述第二多孔涂层形成在所述第一多孔涂层的至少一个表面上,并包含第二无机颗粒和位于所述第二无机颗粒的全部或部分表面上以将所述第二无机颗粒彼此连接并将它们固定的第二粘合剂聚合物,

[0018] 其中所述第一无机颗粒的莫氏硬度为4.5或更小,所述第二无机颗粒的莫氏硬度为7或更大。

[0019] 根据本公开内容的第二实施方式,提供如第一实施方式所限定的用于电化学装置的隔板,其中所述第一无机颗粒与所述第二无机颗粒的莫氏硬度之差为2.5或更大。

[0020] 根据本公开内容的第三实施方式,提供如第一或第二实施方式所限定的用于电化学装置的隔板,其中所述第一无机颗粒包括勃姆石、氧化锌、氧化镁、氢氧化镁、氢氧化铝、或它们的混合物。

[0021] 根据本公开内容的第四实施方式,提供如第一至第三实施方式中的任一项所限定的用于电化学装置的隔板,其中所述第二无机颗粒包括氧化铝、氮化铝、或它们的混合物。

[0022] 根据本公开内容的第五实施方式,提供如第一至第四实施方式中的任一项所限定的用于电化学装置的隔板,其中所述第一无机颗粒的平均粒径为50nm至3000nm。

[0023] 根据本公开内容的第六实施方式,提供如第一至第五实施方式中的任一项所限定的用于电化学装置的隔板,其中所述第二无机颗粒的平均粒径为50nm至3000nm。

[0024] 根据本公开内容的第七实施方式,提供如第一至第六实施方式中的任一项所限定的用于电化学装置的隔板,其中所述第一无机颗粒与所述第一粘合剂聚合物的重量比为20:80至95:5。

[0025] 根据本公开内容的第八实施方式,提供如第一至第七实施方式中的任一项所限定的用于电化学装置的隔板,其中所述第二无机颗粒与所述第二粘合剂聚合物的重量比为20:80至95:5。

[0026] 根据本公开内容的第九实施方式,提供如第一至第八实施方式中的任一项所限定的用于电化学装置的隔板,其中所述第一多孔涂层的厚度为1 μ m至20 μ m,所述第二多孔涂层的厚度为1 μ m至20 μ m。

[0027] 根据本公开内容的第十实施方式,提供如第一至第九实施方式中的任一项所限定的用于电化学装置的隔板,其中所述第一粘合剂聚合物和所述第二粘合剂聚合物各自独立地包括聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯(polyvinylidene fluoride-co-

trichloroethylene)、聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate)、聚丙烯酸乙基己酯 (polyethylhexyl acrylate)、聚丙烯酸丁酯 (polybutylacrylate)、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile)、聚乙烯基吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone)、聚乙酸乙烯酯 (polyvinylacetate)、丙烯酸乙基己酯 (ethylhexyl acrylate) 和甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate) 的共聚物、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯 (polyethylene-co-vinyl acetate)、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)、氰乙基普鲁兰多糖 (cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇 (cyanoethylpolyvinylalcohol)、氰乙基纤维素 (cyanoethylcellulose)、氰乙基蔗糖 (cyanoethylsucrose)、普鲁兰多糖 (pullulan)、羧甲基纤维素 (carboxyl methyl cellulose)、或它们的混合物。

[0028] 根据本公开内容的第十一实施方式,提供如第一至第十实施方式中的任一项所限定的用于电化学装置的隔板,其中所述第二多孔涂层是所述隔板的最外层。

[0029] 根据本公开内容的第十二实施方式,提供如第一至第十一实施方式中的任一项所限定的用于电化学装置的隔板,所述隔板在所述第二多孔涂层上进一步包括含有粘合剂树脂颗粒的粘合剂层。

[0030] 根据本公开内容的第十三实施方式,提供如第一至第十二实施方式中的任一项所限定的用于电化学装置的隔板,其中所述粘合剂树脂颗粒包括选自丁苯橡胶 (Styrene Butadiene Rubber, SBR)、丁腈橡胶 (acrylonitrile-butadiene rubber)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶 (acrylonitrile-butadiene-styrene rubber)、丙烯酸乙基己酯 (ethylhexyl acrylate) 和甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate) 的共聚物、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile)、聚氯乙烯 (polyvinylchloride)、聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride)、聚乙烯醇 (polyvinylalcohol)、苯乙烯 (Styrene)、和聚氰基丙烯酸酯 (polycyanoacrylate) 中的任一者,或它们的混合物。

[0031] 在本公开内容的另一方面中,还提供一种根据以下实施方式中的任一项所述的电化学装置。

[0032] 根据本公开内容的第十四实施方式,提供一种电化学装置,所述电化学装置包括阴极、阳极和插置于所述阴极和所述阳极之间的隔板,其中所述隔板为如第一至第十三实施方式中的任一项所限定的隔板。

[0033] 根据本公开内容的第十五实施方式,提供如第十四实施方式中所限定的电化学装置,所述电化学装置为锂二次电池。

[0034] 有益效果

[0035] 根据本公开内容的用于电化学装置的隔板设置有至少两个包含具有不同硬度的无机颗粒的多孔涂层。在本文中,最外层包括具有更高硬度的无机颗粒,因此显示出对诸如金属的外部异物的高抗性。因此,可以提高介电击穿电压,从而提供一种安全性提高的电池。

[0036] 此外,直接面对多孔聚合物基板的多孔涂层使用具有更低硬度的无机颗粒,因此可以减少由热和/或压力引起的隔板的变形。

附图说明

[0037] 图1是示出根据本公开内容的实施方式的隔板的示意图。

[0038] 图2是示出根据比较例的隔板的示意图。

[0039] 图3是示出介电击穿电压测试器的示意图。

具体实施方式

[0040] 在下文中,将参照附图详细地描述本公开内容的优选实施方式。在描述之前,应当理解的是,在说明书和所附权利要求书中所使用的术语不应解释为受限于一般意义和字典意义,而是应在以允许发明人为了最佳解释而适当地定义术语的原则的基础上根据对应于本公开内容的技术方面的意义和概念来解释。

[0041] 如本文所用,表述“一个部分连接至另一部分”不仅涵盖“一个部分直接连接至另一部分”,还涵盖借助于插置其间的其他元件“一个部分间接连接至另一部分”。此外,“连接”涵盖电化学连接以及物理连接。

[0042] 在整个说明书中,表述“一部分「包括」一个元素”并不排除存在任何其他元素,而是表示该部分可进一步包括其他元素。

[0043] 此外,将理解的是,当在本说明书中使用术语“包含(comprise)”和/或“含有(comprising)”或者“包括”和/或“包括了”时,是指存在任何所述的形状、数字、步骤、操作、构件、元素和/或它们的组合,但并不排除添加一个或多个其他形状、数量、步骤、操作、构件、元素和/或它们的组合。

[0044] 如本文所用,术语“大约”、“基本上”等在提出对所述含义特有的可接受的制备和材料误差时,用于表示与所述数值相邻的含义,并且用于防止不道德的侵权者不适当地使用所述为帮助理解本公开内容而提供的包括准确数值或绝对数值的公开内容的目的。

[0045] 如本文所用,包含在任何马库什型表述中的术语“它们的组合”意即选自马库什型表述中公开的元素的群组中的一个或多个元素的组合或者混合物,并且指选自该群组的一个或多个元素的存在。

[0046] 如本文所用,表述“A和/或B”意即“A、B、或者它们两者”。

[0047] 用于电化学装置(例如锂二次电池)的隔板插置于阳极和阴极之间,并且起到使阳极和阴极物理上彼此分离并使它们彼此电绝缘的作用。

[0048] 这种隔板通常使用聚烯烃基多孔聚合物基板,并且由于其材料特性和其制造过程中的特性(包括取向)而在100℃或更高的温度下表现出严重的热收缩行为,从而导致阴极和阳极之间的短路。

[0049] 为了解决电化学装置的上述安全问题,已经提出了一种通过将过量的无机颗粒和粘合剂聚合物的混合物施加至具有多个孔的多孔基板的至少一个表面上而形成的具有多孔涂层的隔板。

[0050] 为了提高电池的能量密度,已经开发出这种隔板以使其可以具有较小的厚度并且可以形成为薄膜。然而,随着隔板的厚度减小,电池的介电击穿电压减小,从而导致电池安全性下降和耐压测试(Hi-pot test)的缺陷率增加。

[0051] 此外,当组装具有插置于电极之间的隔板的电池时,在层压步骤等期间施加热和压力,因此介电击穿电压降低,从而引起诸如隔板的变形的问题。

[0052] 在本公开内容的一个方面中,提供一种用于电化学装置的隔板,以解决上述问题。

[0053] 所述隔板包括:

[0054] 具有多个孔的多孔聚合物基板;

[0055] 第一多孔涂层,所述第一多孔涂层形成在所述多孔聚合物基板的至少一个表面上,并包含第一无机颗粒和位于所述第一无机颗粒的全部或部分表面上以将所述第一无机颗粒彼此连接并将它们固定的第一粘合剂聚合物;和

[0056] 第二多孔涂层,所述第二多孔涂层形成在所述第一多孔涂层的至少一个表面上,并包含第二无机颗粒和位于所述第二无机颗粒的全部或部分表面上以将所述第二无机颗粒彼此连接并将它们固定的第二粘合剂聚合物,

[0057] 其中所述第一无机颗粒的莫氏硬度为4.5或更小,所述第二无机颗粒的莫氏硬度为7或更大。

[0058] 图1是示出根据本公开内容的实施方式的隔板的示意图。

[0059] 如图1所示,根据本公开内容的隔板100包括:多孔聚合物基板10;第一多孔涂层20,第一多孔涂层20形成在多孔聚合物基板10的至少一个表面上,并包含第一无机颗粒21和位于第一无机颗粒21的全部或部分表面上以将所述第一无机颗粒21彼此连接并将它们固定的第一粘合剂聚合物(未示出);和

[0060] 第二多孔涂层30,第二多孔涂层30形成在第一多孔涂层20的至少一个表面上,并包含第二无机颗粒31和位于第二无机颗粒31的全部或部分表面上以将所述第二无机颗粒31彼此连接并将它们固定的第二粘合剂聚合物(未示出);其中第一无机颗粒的莫氏硬度为4.5或更小,第二无机颗粒的莫氏硬度为7或更大。

[0061] 根据本公开内容的实施方式的用于电化学装置的隔板包括第一多孔涂层和第二多孔涂层,其中第一多孔涂层中包含的第一无机颗粒的莫氏硬度为4.5或更小,第二多孔涂层中包含的第二无机颗粒的莫氏硬度为7或更大。

[0062] 如图2所示,在隔板200包括仅使用具有相同硬度的无机颗粒41的单个多孔涂层40的情况下,存在的问题是该隔板可能由于在电极组件的制造期间施加的热或压力而变形或破裂。此外,由于隔板成型为薄膜,因此导致电池的介电击穿特性下降和耐压测试的缺陷率增加。

[0063] 为了解决上述问题,根据本公开内容的实施方式的隔板在直接面对多孔聚合物基板的第一多孔涂层中使用具有低莫氏硬度的无机颗粒,和在第二多孔涂层中使用具有高莫氏硬度的无机颗粒。

[0064] 如本文所用,术语“莫氏硬度”是指通过将材料的硬度与作为标准材料的10种矿物的硬度进行比较而评估的硬度值(莫氏硬度1:滑石,莫氏硬度2:石膏,莫氏硬度3:方解石,莫氏硬度4:萤石,莫氏硬度5:磷灰石,莫氏硬度6:原石,莫氏硬度7:石英,莫氏硬度8:黄玉,莫氏硬度9:刚玉,莫氏硬度10:金刚石)。当将一种材料与标准材料进行摩擦且该材料产生划痕时,则认为该材料具有较低的硬度。此外,当难以直接地确定材料的莫氏硬度时,则分析该材料的组成,并且可从具有相同组成的另一种材料来确定其硬度。

[0065] 此外,在根据本公开内容的实施方式的隔板中,第一多孔涂层中包含的第一无机颗粒的莫氏硬度为4.5或更小。

[0066] 当第一无机颗粒的莫氏硬度高于4.5时,包含在多孔涂层中的具有如此高的莫氏

硬度的无机颗粒损坏了多孔聚合物基板,从而导致绝缘质量下降。

[0067] 由于第一多孔涂层包括具有低莫氏硬度的第一无机颗粒,因此可以防止由热或压力引起的隔板的变形。

[0068] 根据本公开内容的实施方式,第一无机颗粒可以包括勃姆石($\text{AlO}(\text{OH})$) (莫氏硬度:3.5-4)、氧化锌(ZnO) (莫氏硬度:4.5)、氧化镁(MgO) (莫氏硬度:4)、氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (莫氏硬度:2.5)、氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$) (莫氏硬度:2.5-3.5)、或它们的混合物。

[0069] 根据本公开内容的实施方式,第一无机颗粒,特别是氢氧化铝,优选具有低的莫氏硬度,以使得它们可对多孔聚合物基板的损坏最小化,从而使电池性能的下降最小化并改善在组装电池期间的可加工性。此外,可以使由第一无机颗粒引起的孔隙率的降低最小化,并且使介电击穿电压的降低最小化。此外,就分散性而言,与氧化镁相比,氢氧化铝和勃姆石是优选的。

[0070] 根据本公开内容的实施方式,第一无机颗粒的平均粒径可以为50nm至3000nm、100nm至2000nm、或200nm至1000nm。当第一无机颗粒满足上述平均粒径的范围时,可以优选地同时实现耐热性和分散性。

[0071] 此外,在根据本公开内容的实施方式的隔板中,第二多孔涂层中包含的第二无机颗粒的莫氏硬度为7或更大。

[0072] 当第二无机颗粒的硬度小于7时,存在的问题是它们在组装期间易受外部异物的影响。例如,在铁(莫氏硬度:5)的情况下,它对外部异物的耐受性低,因此可能对隔板造成损坏。

[0073] 相反,当第二无机颗粒的莫氏硬度为7或更大时,可以提供对诸如金属的外部异物的高抗性。

[0074] 根据本公开内容的实施方式,第二无机颗粒可以包括氧化铝(Al_2O_3) (莫氏硬度:9)、氮化铝(AlN) (莫氏硬度:7)、或它们的混合物。

[0075] 根据本公开内容的实施方式,第二无机颗粒,特别是氧化铝,其具有显著高的硬度,因此就电池性能和组装期间的可加工性而言是优选的。例如,可以减少由于在组装期间与器械/装置的摩擦而引起的对隔板的损坏。特别地,当将电极与隔板层压时,可以使由异物引起的对隔板的损坏最小化。

[0076] 根据本公开内容的实施方式,第一无机颗粒与第二无机颗粒的莫氏硬度之差可以为2.5或更大、3或更大、或者5或更大。特别地,随着莫氏硬度之差增加,对外部异物的抗性增加,并且对多孔聚合物基板的损坏减少,这在电池组装期间的可加工性方面是有利的。

[0077] 根据本公开内容的实施方式,第二无机颗粒的平均粒径可以为50nm至3000nm、100nm至2000nm、或200nm至1000nm。当第二无机颗粒满足上述平均粒径的范围时,可以优选地同时实现耐热性和分散性。

[0078] 如本文所用,术语“平均粒径”是指无机颗粒的平均直径(D50),并且可以定义为直径分布中50%处的直径。根据本公开内容的实施方式,可以通过使用激光衍射法(laser diffraction method)来确定粒径。激光衍射法通常允许确定从亚微米(submicron)区域到几纳米范围的粒径,并提供具有高再现性和高分辨率的结果。

[0079] 在根据本公开内容的实施方式的隔板中,用于形成多孔涂层的粘合剂聚合物可以是本领域目前用于形成多孔涂层的粘合剂聚合物。特别地,可以使用玻璃化转变温度

(glass transition temperature, T_g) 为 -200°C 至 200°C 的聚合物。这是因为这样的聚合物能够改善最终形成的多孔涂层的机械性能,例如可挠性和弹性。这种粘合剂聚合物用作使无机颗粒彼此连接并稳定地固定的粘合剂,因此有助于防止具有多孔涂层的隔板的机械性质的下降。

[0080] 此外,粘合剂聚合物并不需要具有离子传导性。然而,当使用具有离子传导性的聚合物时,可以进一步提高电化学装置的性能。因此,可以使用介电常数尽可能高的粘合剂聚合物。事实上,由于电解质中盐的解离度取决于用于电解质的溶剂的介电常数,因此具有较高介电常数的粘合剂聚合物能够改善电解质中的盐解离度。粘合剂聚合物的介电常数可以为 1.0 至 100 (在 1kHz 的频率下测量),特别是 10 或更大。

[0081] 除了上述功能外,粘合剂聚合物的特征还在于,其在用液体电解质浸渍时会凝胶化,因此显示出高溶胀度 (degree of swelling)。因此,粘合剂聚合物的溶解度参数 (即希尔德布兰德溶解度参数 (Hildebrand solubility parameter)) 为 $15\text{-}45\text{MPa}^{1/2}$ 或 $15\text{-}25\text{MPa}^{1/2}$ 和 $30\text{-}45\text{MPa}^{1/2}$ 。因此,与诸如聚烯烃的疏水性聚合物相比,可以更频繁地使用具有许多极性基团的亲水性聚合物。当溶解度参数小于 $15\text{MPa}^{1/2}$ 或大于 $45\text{MPa}^{1/2}$ 时,粘合剂聚合物难以用常规的电池用液体电解质进行溶胀 (swelling)。

[0082] 根据本公开内容的实施方式,第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物各自可独立地包括聚偏二氟乙烯基粘合剂聚合物或丙烯酸粘合剂聚合物。

[0083] 根据本公开内容的实施方式,聚偏二氟乙烯基粘合剂聚合物可以包括聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、聚偏二氟乙烯-共-四氟乙烯 (polyvinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)、聚偏二氟乙烯-共-三氟乙烯 (polyvinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)、聚偏二氟乙烯-三氟氯乙烯 (polyvinylidene fluoride-trifluorochloroethylene)、聚偏二氟乙烯-共-乙烯 (polyvinylidene fluoride-co-ethylene)、或它们的混合物。

[0084] 根据本公开内容的实施方式,丙烯酸粘合剂聚合物可以包括丙烯酸乙基己酯 (ethylhexyl acrylate) 和甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate) 的共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate)、聚丙烯酸乙基己酯 (polyethylhexyl acrylate)、聚丙烯酸丁酯 (polybutylacrylate)、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile)、聚丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯、或它们的混合物。

[0085] 作为粘合剂聚合物的非限制性实例,第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物各自可以独立地包括聚乙烯基吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone)、聚乙酸乙烯酯 (polyvinylacetate)、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯 (polyethylene-co-vinyl acetate)、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)、氰乙基普鲁兰多糖 (cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇 (cyanoethylpolyvinylalcohol)、氰乙基纤维素 (cyanoethylcellulose)、氰乙基蔗糖 (cyanoethylsucrose)、普鲁兰多糖 (pullulan)、羧甲基纤维素 (carboxyl methyl cellulose)、或它们的混合物。

[0086] 无机颗粒与粘合剂聚合物的重量比可以为 20:80 至 95:5,特别地 70:30 至 95:5。当

无机颗粒与粘合剂聚合物的重量比满足上述范围时,可以防止由粘合剂聚合物的含量增加引起的所得涂层的孔径减小和孔隙率减小的问题。还可以解决由粘合剂聚合物的含量降低而引起的所得涂层的耐剥离性下降的问题。

[0087] 除了无机颗粒和粘合剂聚合物之外,根据本公开内容的实施方式的电极组件还可以包括其他添加剂作为多孔涂层的成分。

[0088] 根据本公开内容的实施方式,第一多孔涂层的厚度可以为 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$,第二多孔涂层的厚度可以为 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。例如,在第一多孔涂层的情况下,期望涂层厚度大于第一无机颗粒的直径。在第二多孔涂层的情况下,为了对外部异物更高的抗性,更大的涂层厚度是优选的。然而,当第二多孔涂层的厚度大于 $20\mu\text{m}$ 时,电阻增加并且体积也不期望地增加。

[0089] 根据本公开内容的实施方式,可以在多孔聚合物基板的一个表面或两个表面上形成多孔涂层。

[0090] 根据本公开内容的实施方式,隔板可以在第二多孔涂层上进一步包括含有粘合剂树脂颗粒的粘合剂层。

[0091] 根据本公开内容的实施方式,粘合剂树脂颗粒可以包括选自丁苯橡胶 (Styrene Butadiene Rubber, SBR)、丁腈橡胶 (acrylonitrile-butadiene rubber)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶 (acrylonitrile-butadiene-styrene rubber)、丙烯酸乙基己酯 (ethylhexyl acrylate) 和甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate) 的共聚物、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile)、聚氯乙烯 (polyvinylchloride)、聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride)、聚乙烯醇 (polyvinylalcohol)、苯乙烯 (Styrene)、和聚氰基丙烯酸酯 (polycyanoacrylate) 中的任一者,或它们的混合物。

[0092] 形成粘合剂层以增加隔板和电极之间的粘附性,并且当第二多孔涂层是使用水作为溶剂的水性浆料时尤为优选粘合剂层。

[0093] 此外,根据本公开内容的实施方式,第二多孔涂层可以是最外层。在这种情况下,当从使用有机溶剂的浆料中涂布第二多孔涂层时,第二多孔涂层是优选的。这是因为当使用有机溶剂时,与在多孔涂层内部分布的粘合剂聚合物的量相比,在第二多孔涂层的表面上分布的粘合剂聚合物的量更大,作为相分离的结果,由此增加了隔板与电极之间的粘附性。

[0094] 根据本公开内容,多孔聚合物基板是多孔膜,并且可以提供运输锂离子的通道,同时使阳极和阴极彼此电绝缘以防止短路。可以使用任何多孔聚合物基板,而没有特别地限制,只要其是通常用作电化学装置中的隔板的材料即可。

[0095] 多孔聚合物基板可以是多孔聚合物膜基板或多孔聚合物无纺布网基板。

[0096] 多孔聚合物膜基板可以是包括聚烯烃的多孔聚合物膜,例如聚乙烯或聚丙烯。这样的聚烯烃多孔聚合物膜基板可以在 80°C 至 130°C 的温度下实现关闭功能。

[0097] 本文中,聚烯烃多孔聚合物膜基板可由包括聚烯烃聚合物(诸如包括高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯或超高分子量聚乙烯的聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯或聚戊烯)在内的聚合物单独或者以它们中两者或更多者的组合形成。

[0098] 此外,多孔聚合物膜基板可通过将聚烯烃以外的各种聚合物(诸如聚酯)成型为膜状而得到。此外,多孔聚合物膜基板可具有两个或更多个膜层的堆叠结构,其中每个膜层可由包括诸如聚烯烃或聚酯的一种或它们中的两种或更多种组合的上述聚合物在内的聚合

物形成。

[0099] 此外,除上述聚烯烃外,多孔聚合物膜基板和多孔无纺布网基板可以由聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (polybutylene terephthalate)、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 (polyetherether ketone)、聚醚砜 (polyethersulfone)、聚苯醚 (polyphenylene oxide)、聚苯硫醚 (polyphenylene sulfide)、或聚萘二甲酸乙二醇酯 (polyethylenenaphthalene) 单独或组合形成。

[0100] 此外,尽管对多孔基板的厚度没有特别地限制,但是多孔基板的厚度为 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$,特别地, $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 。近来,由于已经为电池提供了高输出/高容量,因此将薄膜用作多孔聚合物基板是有利的。存在于多孔聚合物基板中的孔的直径可以为 10nm 至 100nm 、 10nm 至 70nm 、 10nm 至 50nm 、或 10nm 至 35nm ,并且孔隙率为 5% 至 90% ,优选 20% 至 80% 。然而,如果需要或根据特定实施方式,可以改变该数值范围。

[0101] 多孔聚合物基板的孔可具有各种类型的孔结构。任何孔结构都包括在本公开内容的范围内,只要选自通过使用孔隙率计 (porosimeter) 确定的平均孔径或通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察到的平均孔径的任何一种平均孔径满足上述范围即可。

[0102] 本文中,在本领域技术人员通常已知的单轴取向干式隔板的情况下,平均孔径可基于沿横向 (TD) 的孔径中的中心孔径,而不是基于沿纵向 (MD) 的孔径。在一种变型中,在具有网状结构的多孔聚合物基板 (例如,湿聚乙烯 (PE) 隔板) 的情况下,平均孔径可基于通过使用孔隙率计确定的孔径。

[0103] 可以通过本领域技术人员通常已知的方法获得根据本公开内容的实施方式的隔板。根据本公开内容的实施方式,制备用于形成第一多孔涂层的浆料和用于形成第二多孔涂层的浆料,所述用于形成第一多孔涂层的浆料包括分散在粘合剂聚合物溶液 (包含溶解或分散在溶剂中的第一粘合剂聚合物) 中的第一无机颗粒,所述用于形成第二多孔涂层的浆料包括分散在粘合剂聚合物溶液 (包含溶解或分散在溶剂中的第二粘合剂聚合物) 中的第二无机颗粒。

[0104] 接下来,将用于形成第一多孔涂层的浆料施加到多孔聚合物基板上,然后干燥,以形成第一多孔涂层。

[0105] 然后,将用于形成第二多孔涂层的浆料施加至第一多孔涂层的表面,然后干燥,以形成第二多孔涂层。

[0106] 之后,可以在第二多孔涂层上进一步形成粘合剂层。

[0107] 尽管将用于形成第一多孔涂层的浆料和用于形成第二多孔涂层的浆料涂布到多孔基板上的工艺没有特别限制,但是优选使用狭缝涂布工艺或浸涂工艺。狭缝涂布工艺包括将藉由狭缝模具供应的组合物涂布在基板的整个表面上并且能够根据从计量泵供应的通量来控制涂层的厚度。此外,浸涂包括将基板浸入到包含组合物的槽中以进行涂布并且能够根据组合物的浓度和从组合物槽中移出基板的速度来控制涂层的厚度。此外,为了更精确地控制涂层厚度,可以在浸渍后通过Mayer棒等进行后计量。

[0108] 然后,通过使用诸如烤箱之类的干燥机干燥涂布有用于形成第一多孔涂层的浆料和用于形成第二多孔涂层的浆料的多孔基板,从而在多孔基板的至少一个表面上形成多孔涂层。

[0109] 在第一多孔涂层和第二多孔涂层中,无机颗粒通过粘合剂聚合物彼此粘合,同时它们堆积并彼此接触。因此,在无机颗粒之间形成间隙体积(interstitial volume),并且间隙体积(Interstitial Volume)成为空置空间以形成孔。

[0110] 换句话说,粘合剂聚合物将无机颗粒彼此粘合,从而它们可以保持其粘合状态。例如,粘合剂聚合物将无机颗粒彼此连接并固定。此外,多孔涂层的孔是由无机颗粒之间成为空置空间的间隙体积(interstitial volume)所形成的孔。该空间可由在无机颗粒的紧密堆积或致密堆积(closed packed or densely packed)的结构中实质上彼此面对无机颗粒所限定。

[0111] 在本公开内容的又一方面,提供一种电化学装置,所述电化学装置包括阴极、阳极和插置于阴极和阳极之间的隔板,其中所述隔板为上述隔板。

[0112] 所述电化学装置包括实施电化学反应的任何装置,并且其具体实例包括所有类型的原电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池、或者诸如超级电容器装置之类的电容器(capacitor)。特别地,在二次电池中,包括锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池、或者锂离子聚合物二次电池的锂二次电池是优选的。

[0113] 与根据本公开内容的隔板组合使用的两个电极(阴极和阳极)不受特别限制,并且可以通过使电极活性材料藉由本领域公知的方法粘合至电极集电器而获得。在电极活性材料中,阴极活性材料的非限制性实例包括可用于常规电化学装置所用的阴极的常规阴极活性材料。特别地,优选使用锂锰氧化物、锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂铁氧化物或包含它们的组合的锂复合氧化物。阳极活性材料的非限制性实例包括可用于常规电化学装置所用的阳极的常规阳极活性材料。特别地,优选地使用锂嵌入的材料,例如锂金属或锂合金、碳、石油焦炭(petroleum coke)、活性炭(activated carbon)、石墨(graphite)或其他碳质材料。阴极集电器的非限制性实例包括由铝、镍或它们的组合制成的箔。阳极集电器的非限制性实例包括由铜、金、镍、铜合金或它们的组合制成的箔。

[0114] 可在根据本公开内容的电化学装置中使用的电解质是具有 A^+B^- 结构的盐,其中 A^+ 包括诸如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或它们的组合之类的碱金属阳离子, B^- 包括诸如 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ 或它们的组合之类的阴离子,所述盐被溶解或离解在有机溶剂中,所述有机溶剂包括碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、二甲亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、碳酸甲乙酯(EMC)、和伽马-丁内酯(γ -丁内酯)或它们的组合。然而,本公开内容并不限于此。

[0115] 电解质的注入可取决于最终产品的制造工序和最终产品所需的性能在制造电池期间的适当步骤中实施。换句话说,电解质的注入可以在电池组装之前或在电池组装的最后步骤中实施。

[0116] 在下文中将更充分地描述各实施例,从而可以容易地理解本公开内容。然而,以下实施例可以以许多不同的形式实现,并且不应被解释为限于其中阐述的示例性实施方式。相反,提供这些示例性实施方式以使得本公开内容透彻和完整,并将本公开内容的范围充分传达给本领域技术人员。

[0117] 实施例1

[0118] 1) 阳极的制造

[0119] 将人造石墨、炭黑、羧甲基纤维素(CMC, Carboxy Methyl Cellulose)和丁苯橡胶(SBR, Styrene-Butadiene Rubber)以96:1:2:2的重量比引入水中,并在其中混合以制备阳极浆料。将阳极浆料以3.55mAh/g的容量涂布在厚度为50 μ m的作为阳极集电器的铜箔(Cu-foil)上以形成薄电极板,随后将其在135 $^{\circ}$ C下干燥3小时或更长时间,然后压制(pressing)以获得阳极。

[0120] 2) 阴极的制造

[0121] 将作为阴极活性材料的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、炭黑和聚偏二氟乙烯(PVDF, Polyvinylidene Fluoride)以96:2:2的重量比引入N-甲-2-吡咯烷酮(NMP),并在其中混合以制备阴极浆料。将阴极浆料以3.28mAh/ cm^2 的容量涂布在厚度为20 μ m的作为阴极集电器的铝箔上以获得阴极。

[0122] 3) 隔板的制造

[0123] 3-1) 第一多孔涂层的形成

[0124] 首先,在室温下将105g羧甲基纤维素(CMC, Carboxy Methyl Cellulose)溶解在作为溶剂的水中,然后向其中引入4500g的第一无机颗粒($\text{Al}(\text{OH})_3$, 700nm, 莫氏硬度:2.5),并通过使用球磨机(ball mill)压碎并粉碎3小时。接下来,将700g第一粘合剂聚合物,即丙烯酸粘合剂[丙烯酸乙基己酯(ethylhexyl acrylate)和甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)的共聚物(T_g -5 $^{\circ}$ C, 平均粒径:300nm)]引入所得产物中并搅拌1小时,以制备用于形成第一多孔涂层的浆料。在此,将第一无机颗粒与第一粘合剂聚合物的重量比控制为86.5:13.5。

[0125] 通过浸涂工艺将用于形成第一多孔涂层的浆料施加到聚乙烯多孔膜(厚度9 μ m, 孔隙率45%)的两个表面上,并在80 $^{\circ}$ C下干燥以在聚乙烯多孔膜的每个表面上形成厚度为2 μ m的第一多孔涂层。

[0126] 3-2) 第二多孔涂层的形成

[0127] 首先,在室温下将105g羧甲基纤维素(CMC, Carboxy Methyl Cellulose)溶解在作为溶剂的水中,然后向其中引入4500g的第二无机颗粒(Al_2O_3 , 500nm, 莫氏硬度:9),并通过使用球磨机(ball mill)压碎并粉碎3小时。接下来,将700g第二粘合剂聚合物,即丙烯酸粘合剂[丙烯酸乙基己酯(ethylhexyl acrylate)和甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)的共聚物(T_g -5 $^{\circ}$ C, 平均粒径:300nm)]引入所得产物中并搅拌1小时,以制备用于形成第二多孔涂层的浆料。在此,将第二无机颗粒与第二粘合剂聚合物的重量比控制为86.5:13.5。

[0128] 通过浸涂工艺将用于形成第二多孔涂层的浆料施加到第一多孔涂层上,并在80 $^{\circ}$ C下干燥以在3-1)中的聚乙烯多孔膜的两个表面上形成的第一多孔涂层的每一个上均形成厚度为2 μ m的第二多孔涂层。

[0129] 3-3) 粘合剂层的形成

[0130] 在室温下,将丙烯酸粘合剂(丙烯酸乙基己酯(ethylhexyl acrylate)和甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)的共聚物, T_g -5 $^{\circ}$ C, 平均粒径:300nm, 固体含量30%)分散在作为溶剂的水中,以制备用于形成粘合剂层的浆料。通过浸涂工艺将用于形成粘合剂层的浆料涂布在第一多孔涂层上形成的第二多孔涂层的每一个上,并在80 $^{\circ}$ C下干燥,以在每一个第二多孔涂层上形成厚度为1 μ m的粘合剂层。

[0131] 4) 隔板与电极之间的粘附性

[0132] 然后,将隔板以使得粘合剂层可面对从1)获得的电极的阴极活性材料层的方式堆叠在电极上,并且于70℃在600kgf下实施加压1秒钟(sec),以获得包括层叠有隔板的阴极的电极组件。

[0133] 实施例2

[0134] 以与实施例1相同的方式获得电极组件,不同之处在于,在第一多孔涂层中使用的第一无机颗粒是氧化锌(莫氏硬度:4.5,平均粒径:500nm),在第二多孔涂层中使用的第二无机颗粒是氮化铝(莫氏硬度:7,平均粒径:800nm)。

[0135] 比较例1

[0136] 以与实施例1相同的方式获得电极组件,不同之处在于,如下形成单个多孔涂层。

[0137] 1) 多孔涂层的形成

[0138] 特别地,在室温下将105g羧甲基纤维素(CMC,Carboxy Methyl Cellulose)溶解在作为溶剂的水中,然后向其中引入4500g的无机颗粒(Al_2O_3 ,500nm,莫氏硬度:9),并通过使用球磨机(ball mill)压碎并粉碎3小时。接下来,将700g粘合剂聚合物,即丙烯酸粘合剂[丙烯酸乙基己酯(ethylhexyl acrylate)和甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)的共聚物(T_g -5℃,平均粒径:300nm)]引入所得产物中并搅拌1小时,以制备用于形成多孔涂层的浆料。在此,将无机颗粒与粘合剂聚合物的重量比控制为86.5:13.5。

[0139] 通过浸涂工艺将用于形成多孔涂层的浆料施加到聚乙烯多孔膜(厚度9μm,孔隙率45%)的两个表面上,并在80℃下干燥以在聚乙烯多孔膜的每个表面上形成厚度为4μm的多孔涂层。

[0140] 2) 粘合剂层的形成

[0141] 以与实施例1中的3-3)相同的方式在多孔涂层的每个表面上形成粘合剂层。

[0142] 比较例2

[0143] 以与实施例1相同的方式获得电极组件,不同之处在于,如下形成单个多孔涂层。

[0144] 1) 多孔涂层的形成

[0145] 特别地,在室温下将105g羧甲基纤维素(CMC,Carboxy Methyl Cellulose)溶解在作为溶剂的水中,然后向其中引入4500g的无机颗粒($Al(OH)_3$,700nm,莫氏硬度:2.5),并通过使用球磨机(ball mill)压碎并粉碎3小时。接下来,将700g粘合剂聚合物,即丙烯酸粘合剂[丙烯酸乙基己酯(ethylhexyl acrylate)和甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)的共聚物(T_g -5℃,平均粒径:300nm)]引入所得产物中并搅拌1小时,以制备用于形成多孔涂层的浆料。在此,将无机颗粒与粘合剂聚合物的重量比控制为86.5:13.5。

[0146] 通过浸涂工序将用于形成多孔涂层的浆料施加到聚乙烯多孔膜(厚度9μm,孔隙率45%)的两个表面上,并在80℃下干燥以在聚乙烯多孔膜的每个表面上形成厚度为4μm的多孔涂层。

[0147] 2) 粘合剂层的形成

[0148] 以与实施例1中的3-3)相同的方式在多孔涂层的每个表面上形成粘合剂层。

[0149] 比较例3-6

[0150] 以与实施例1相同的方式获得电极组件,不同之处在于,如表1中所述来控制第一多孔涂层中使用的第一无机颗粒和第二多孔涂层中使用的第二无机颗粒。

[0151] 试验结果

[0152] 评价实施例1、2以及比较例1至6中的每一个的厚度、粒径、介电击穿电压和硬度。结果示于表1。

[0153] 特别地,如下进行每个试验。

[0154] 1) 确定粒径的方法

[0155] 通过使用激光衍射法(laser diffraction method, Microtrac MT 3000)来确定无机颗粒的粒径。

[0156] 2) 确定介电击穿电压的方法(在加压下)

[0157] 将每一个根据实施例1、2以及比较例1至6的隔板与阴极进行层压,并通过使用配备有加热器的平压机于70℃的温度在4MPa的压力下对所得产物进行热压1秒。

[0158] 然后,将经热压的隔板安装在一对彼此面对的夹具之间。当将隔板安装到夹具上时,将10KPa的压力施加到待测试的经热压的隔板上。特别地,如图3所示,将隔板113插置于与铝箔112粘结的铝夹具111之间。

[0159] 之后,从直接连接到彼此面对的夹具的电压施加单元施加的直流电压120以从100V/秒的速率从0V随时间逐渐增加到5,000V。在此,将在直接连接到夹具的电流测量单元所测得的电流值在0.5mA或更大保持3秒时测得的电压确定为介电击穿电压。

[0160] 3) 确定介电击穿电压的方法(无加压)

[0161] 将每一个根据实施例1、2以及比较例1至6的隔板与阴极进行层压,并将所得产物安装在一对彼此面对的夹具之间。

[0162] 然后,从直接连接到彼此面对的夹具的电压施加单元施加的直流电压以从100V/秒的速率从0V随时间逐渐增加到5,000V。在此,将在直接连接到夹具的电流测量单元所测得的电流值在0.5mA或更大保持3秒时测得的电压确定为介电击穿电压。

[0163] 4) 确定多孔涂层的硬度的方法

[0164] 根据ASTM D3363的标准确定硬度。

[0165] 特别地,通过使用双面胶带将涂布有多孔涂层并且尺寸为50mm×50mm的样品固定到厚度为100μm的PET膜上。然后,使用铅笔硬度测试仪以(6B-3B<2B<B<HB<F<H<2H<3H-6H)的程度刮擦所固定的多孔涂层的表面。之后,检查样品表面上是否存在划痕,并将硬度与铅笔硬度进行比较。

[0166] 以上述方式进行了10次测试。结果示于表1中作为平均值。

[0167] 5) 测定厚度的方法

[0168] 通过使用厚度测试仪(Mitutoyo Co., VL-50S-B)测量每个隔板的厚度。

[0169] [表1]

[0170]

	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
第一无机颗粒	氢氧化铝 (莫氏硬度: 2.5) 平均粒径: 700 nm	氧化锌 (莫氏硬度: 4.5) 平均粒径: 500 nm	氧化铝 (莫氏硬度: 9) 平均粒径: 500 nm	氢氧化铝 (莫氏硬度: 2.5) 平均粒径: 700 nm	氧化铝 (莫氏硬度: 9) 平均粒径: 500 nm	二氧化硅 (莫氏硬度: 6) 平均粒径: 500 nm	氢氧化铝 (莫氏硬度: 2.5) 平均粒径: 700 nm	氧化锌 (莫氏硬度: 4.5) 平均粒径: 500 nm
第二无机颗粒	氧化铝 (莫氏硬度: 9) 平均粒径: 500 nm	氮化铝 (莫氏硬度: 7) 平均粒径: 800 nm	氧化铝 (莫氏硬度: 9) 平均粒径: 500 nm	氢氧化铝 (莫氏硬度: 2.5) 平均粒径: 700 nm	氢氧化铝 (莫氏硬度: 2.5) 平均粒径: 700 nm	氧化铝 (莫氏硬度: 9) 平均粒径: 500 nm	氧化锌 (莫氏硬度: 4.5) 平均粒径: 500 nm	二氧化硅 (莫氏硬度: 6.5) 平均粒径: 500 nm
隔板的总厚度(μm)	19	19	19	19	19	19	19	19
介电击穿电压(kV)	无加压(A)	2.3295	2.4498	2.4541	2.3436	2.3268	2.37841	2.3435
	在加压下(B)	1.8612	1.7123	1.4357	1.9057	1.4437	1.5371	1.8842
介电击穿电压根据加压	20.10%	30.10%	41.50%	18.68%	37.95%	35.37%	19.60%	29.82%

[0171]

的降低(%) (A - B) / A × 100								
第一无机颗粒与第二无机颗粒的硬度之差	6.5	2.5	-	-	6.5	3	2	2
多孔涂层的硬度	HB	HB	H	4B	4B	HB	2B	2B

[0172] 从表1可以看出,在实施例1的情况下,第一无机颗粒和第二无机颗粒的莫氏硬度之差为6.5。在这种情况下测得的多孔涂层的硬度高,即HB,因此可以防止隔板被外部异物损坏。此外,由于包含在与多孔聚合物基板直接接触的第一多孔涂层中的第一无机颗粒的硬度低,因此可以使介电击穿电压根据加压的降低最小化。

[0173] 相反,在仅使用单个多孔涂层的比较例1或2的情况下,观察到介电击穿电压根据无机颗粒的莫氏硬度而显著降低(比较例1),或者因多孔涂层的低硬度之故而难以使由外部异物对隔板造成的损坏最小化(比较例2)。

[0174] 此外,在使用具有更高硬度的第一无机颗粒和具有更低硬度的第二无机颗粒的比较例3的情况下,多孔涂层的硬度较低,并且观察到介电击穿电压显著降低。因此,不可能获得本公开内容的期望效果。

[0175] 在使用不具有4.5或更小的硬度的第一无机颗粒的比较例4的情况下,观察到介电击穿电压根据加压而显著降低。因此,难以提高电池的安全性。

[0176] 在使用不具有7或更大的硬度的第二无机颗粒的比较例5的情况下,由于多孔涂层的低硬度,难以防止隔板被外部异物损坏。

[0177] 在第一无机颗粒和第二无机颗粒的莫氏硬度之差不明显的比较例6的情况下,不可能获得本公开内容的期望效果。

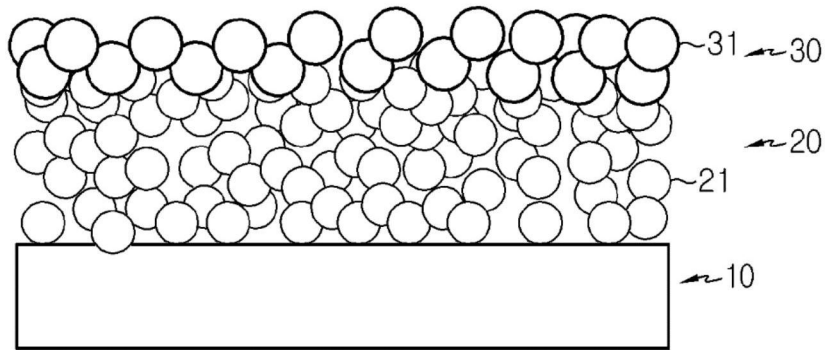
100

图1

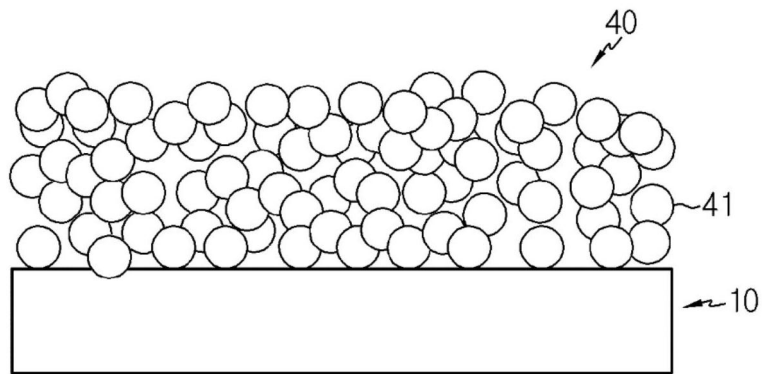
200

图2

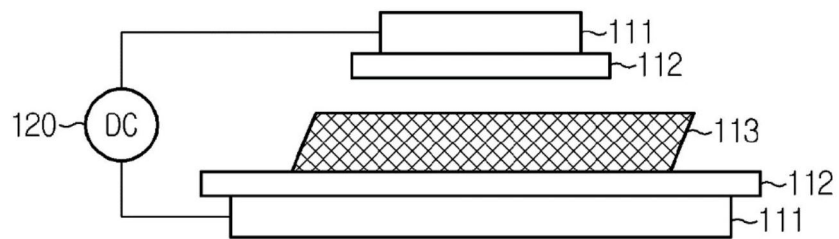


图3