



(10) 授权公告号 CN 113228397 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 01

(21) 申请号 201980085835.2

(22) 申请日 2019.08.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113228397 A

(43) 申请公布日 2021.08.06

(30) 优先权数据
10-2018-0173101 2018.12.28 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2019/010130 2019.08.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/138628 KO 2020.07.02

(73) 专利权人 三星SDI株式会社
地址 韩国京畿道

(72) 发明人 金容庆 金佳仁 李政润 崔延朱
金养燮

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
专利代理师 张燕 朴圣洁

(51) Int.Cl.
H01M 50/414 (2021.01)
H01M 50/431 (2021.01)
H01M 50/443 (2021.01)
H01M 50/449 (2021.01)
H01M 10/42 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
C08L 33/26 (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)
C08L 25/14 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)

(56) 对比文件
US 2015050554 A1, 2015.02.19
KR 20100094062 A, 2010.08.26 (续)

审查员 赵一凝

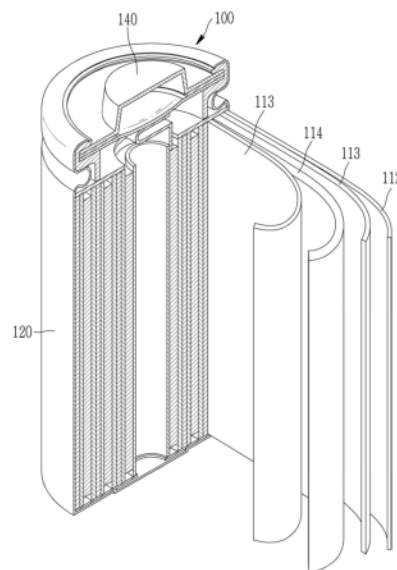
权利要求书3页 说明书19页 附图7页

(54) 发明名称

用于锂二次电池的隔板和包括其的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及用于锂二次电池的隔板和包括其的锂二次电池。隔板包括多孔基板,以及放置在多孔基板的至少一个表面上的涂层,其中涂层包括:包含(甲基)丙烯酸共聚物的耐热粘结剂,(甲基)丙烯酸共聚物具有衍生自(甲基)丙烯酰胺的第一结构单元,以及包括衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元和衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或其盐的结构单元中的至少一种的第二结构单元;具有核-壳结构的粘合粘结剂;和无机颗粒,其中粘合粘结剂的平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$,并且无机颗粒的平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ 。



[接上页]

(56) 对比文件

CN 102893427 A, 2013.01.23

CN 107394087 A, 2017.11.24

JP 2017050149 A, 2017.03.09

CN 104521031 A, 2015.04.15

CN 108463904 A, 2018.08.28

1. 一种用于锂二次电池的隔板,包括:
多孔基板,和
在所述多孔基板的至少一个表面上的涂层,
其中所述涂层包括包含(甲基)丙烯酸共聚物的耐热粘结剂,所述(甲基)丙烯酸共聚物包括衍生自(甲基)丙烯酰胺的第一结构单元,以及包括衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元和衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或盐的结构单元二者的第二结构单元;
具有核-壳结构的粘合粘结剂;和
无机颗粒,
其中所述粘合粘结剂具有 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ 的平均粒径,并且
所述无机颗粒具有 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ 的平均粒径。
2. 根据权利要求1所述的隔板,其中所述粘合粘结剂为包括衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元和衍生自包括可聚合的不饱和基团的单体的结构单元的(甲基)丙烯酸聚合物。
3. 根据权利要求2所述的隔板,其中含有所述可聚合的不饱和基团的所述单体选自苯乙烯类单体、酸衍生的单体和其组合中的至少一种。
4. 根据权利要求3所述的隔板,其中所述酸衍生的单体选自衣康酸、(甲基)丙烯酸和其组合中的至少一种。
5. 根据权利要求1所述的隔板,其中基于所述涂层的总量,所述粘合粘结剂的含量为1wt%至20wt%。
6. 根据权利要求1所述的隔板,其中包括所述(甲基)丙烯酸共聚物的所述耐热粘结剂:所述无机颗粒的重量比为1:20至1:40。
7. 根据权利要求1所述的隔板,其中,
所述涂层包括:
多孔基板上的耐热层,和
所述耐热层上的粘合剂层,
其中所述耐热粘结剂包括在所述耐热层中,并且
所述粘合粘结剂包括在所述粘合剂层中。
8. 根据权利要求7所述的隔板,其中,
所述耐热层的厚度为 $1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,
所述粘合剂层的厚度为 $0.4\mu\text{m}$ 至 $1.4\mu\text{m}$ 。
9. 根据权利要求7所述的隔板,其中,
所述涂层进一步包括有机填料,并且
所述有机填料包括在所述耐热层和所述粘合剂层中的至少一个层中。
10. 根据权利要求9所述的隔板,其中所述有机填料具有120nm至500nm的平均粒径。
11. 根据权利要求9所述的隔板,其中所述无机颗粒:所述粘合粘结剂和所述有机填料具有33:1至1:1的体积比。
12. 根据权利要求1所述的隔板,其中基于100mol%的所述(甲基)丙烯酸共聚物,所述第一结构单元的含量为55mol%至95mol%,并且基于100mol%的所述(甲基)丙烯酸共聚物,所述第二结构单元的含量为5mol%至45mol%。

13. 根据权利要求1所述的隔板, 其中基于100mol%的所述(甲基)丙烯酸共聚物, 衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的所述结构单元的含量为大于0mol%至小于等于40mol%, 并且基于100mol%的所述(甲基)丙烯酸共聚物, 衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或其盐的所述结构单元的含量为大于0mol%至小于等于10mol%。

14. 根据权利要求1所述的隔板, 其中基于100mol%的所述(甲基)丙烯酸共聚物, 衍生自(甲基)丙烯酰胺的所述结构单元的含量为80mol%至90mol%, 基于100mol%的所述(甲基)丙烯酸共聚物, 衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的所述结构单元的含量为大于0mol%至小于等于10mol%, 并且基于100mol%的所述(甲基)丙烯酸共聚物, 衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或其盐的所述结构单元的含量为大于0mol%至小于等于10mol%。

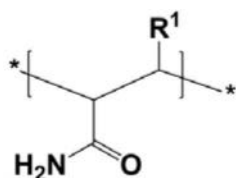
15. 根据权利要求1所述的隔板, 其中,

衍生自(甲基)丙烯酰胺的所述第一结构单元由化学式1表示, 并且

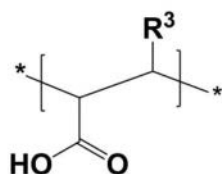
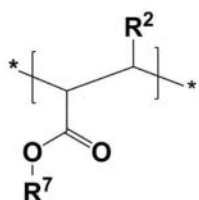
衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的所述结构单元由化学式2、化学式3和其组合中的一个表示, 并且

衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或其盐的所述结构单元由化学式4、化学式5、化学式6和其组合中的一个表示:

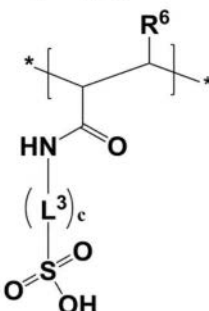
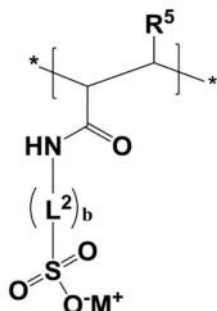
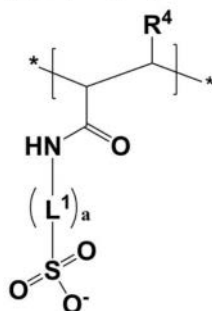
[化学式1]



[化学式 2] [化学式 3]



[化学式 4] [化学式 5] [化学式 6]



其中, 在化学式1至化学式6中,

R^1 至 R^6 各自独立地为氢或C1至C6烷基,

R^7 为取代的或未取代的C1至C20烷基,

L^1 至 L^3 各自独立地为取代的或未取代的C1至C10亚烷基、取代的或未取代的C3至C20亚环烷基、取代的或未取代的C6至C20亚芳基或者取代的或未取代的C3至C20杂环基,

a、b和c各自独立地为0至2的整数中的一个,并且

M为碱金属。

16. 一种锂二次电池,包括:

正电极、负电极以及在所述正电极和所述负电极之间的根据权利要求1至15中任一项所述的用于锂二次电池的隔板。

用于锂二次电池的隔板和包括其的锂二次电池

技术领域

[0001] 公开了用于锂二次电池的隔板和包括其的锂二次电池。

背景技术

[0002] 用于电化学电池的隔板为将电池中的正电极和负电极分开的中间膜,并且连续保持离子导电性以使电池的充电和放电成为可能。当电池由于异常行为暴露于高温环境时,隔板由于在低温下的熔融特点会机械收缩或受到损伤。在此,正电极和负电极彼此接触并且可造成电池的爆炸。为了克服该问题,需要抑制隔板的收缩并且确保电池的稳定性技术。

[0003] 就此而言,通过将具有大的耐热性的无机颗粒与具有粘合性的有机粘结剂混合并且将它们涂布在隔板上而增加隔板的耐热性的方法是已知的。然而,该常规方法会不足以确保期望的粘合强度,并且另外,难以普遍应用于具有各种尺寸和形状的隔板。

发明内容

[0004] 【技术问题】

[0005] 提供了具有高耐热性和强粘合强度的用于锂二次电池的隔板,以及通过包括其具有改善的循环寿命特点的锂二次电池。

[0006] 【技术方案】

[0007] 在实施方式中,用于锂二次电池的隔板包括多孔基板,以及在多孔基板的至少一个表面上的涂层,其中涂层包括包含(甲基)丙烯酸共聚物的耐热粘结剂,(甲基)丙烯酸共聚物包括衍生自(甲基)丙烯酰胺的第一结构单元,以及包括衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元和衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或盐的结构单元中的至少一种的第二结构单元;具有核-壳结构的粘合粘结剂;和无机颗粒,其中粘合粘结剂具有 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ 的平均粒径,并且无机颗粒具有 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ 的平均粒径。

[0008] 在另一实施方式中,锂二次电池包括正电极、负电极以及在正电极和负电极之间的用于锂二次电池的隔板。

[0009] 【有益效果】

[0010] 可实现包括具有卓越的耐热性和粘合强度的用于锂二次电池的隔板的具有卓越的循环寿命特点的锂二次电池。

附图说明

[0011] 图1为根据实施方式的锂二次电池的分解透视图。

[0012] 图2为根据实施方式的隔板的示意图。

[0013] 图3为根据实施方式的隔板的涂层的SEM照片。

[0014] 图4为根据另一实施方式的隔板的示意图。

[0015] 图5为根据另一实施方式的隔板的涂层的SEM照片。

- [0016] 图6是显示锂二次电池单电池的室温循环寿命特点的图。
- [0017] 图7是显示分析根据比较例1的锂二次电池单电池的OCV下降现象的结果的图。
- [0018] 图8是显示分析根据实施例3的锂二次电池单电池的OCV下降现象的结果的图。
- [0019] 图9为用于比较评估在150℃下的收缩率的结果的样品照片。
- [0020] <符号描述>
- [0021] 100:锂二次电池
- [0022] 112:负电极
- [0023] 113:隔板
- [0024] 114:正电极
- [0025] 120:电池壳体
- [0026] 140:密封构件
- [0027] 1:粘合粘结剂
- [0028] 2:无机颗粒
- [0029] 3:有机填料
- [0030] 10:粘合剂层
- [0031] 20:耐热层
- [0032] 30、30':涂层

具体实施方式

[0033] 下文,详细描述本发明的实施方式。然而,这些实施方式是示例性的,本发明不限于此并且本发明由权利要求的范围限定。

[0034] 在本说明书中,当未以其他方式提供限定时,“取代的”指化合物的氢被选自如下的取代基替换:卤原子(F、Br、Cl或I)、羟基、烷氧基、硝基、氰基、氨基、叠氮基、脒基、胼基、脞基、羰基、氨基甲酰基、巯基、酯基、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸或其盐、C1至C20烷基、C2至C20烯基、C2至C20炔基、C6至C30芳基、C7至C30芳基烷基、C1至C4烷氧基、C1至C20杂烷基、C3至C20杂芳基烷基、C3至C30环烷基、C3至C15环烯基、C6至C15环炔基、C2至C20杂环烷基和其组合。

[0035] 在本说明书中,当未以其他方式提供限定时,术语“杂”指包括选自N、O、S和P中的1至3个杂原子的基团。

[0036] 在本说明书中,“其组合”指组分的混合物、共聚物、掺混物、合金、复合材料、反应产物。

[0037] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”指丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0038] 根据实施方式的用于锂二次电池的隔板包括多孔基板和在多孔基板的一个表面或两个表面上的涂层。

[0039] 多孔基板可具有多个孔并且可一般为在电化学装置中使用的多孔基板。多孔基板的非限制性示例可为由选自如下的聚合物或者两种或更多种的共聚物或混合物形成的聚合物膜:聚烯烃,比如聚乙烯和聚丙烯等;聚酯,比如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯等;聚缩醛;聚酰胺;聚酰亚胺;聚碳酸酯;聚醚醚酮;聚芳基醚酮;聚醚酰亚胺;聚酰胺酰亚胺;聚苯并咪唑;聚醚砜;聚氧二甲苯;环烯烃共聚物;聚苯硫醚;聚萘二甲酸乙

二醇酯;玻璃纤维;特氟龙和聚四氟乙烯。

[0040] 多孔基板可为,例如,包括聚烯烃的聚烯烃类基板,并且聚烯烃类基板具有卓越的关停功能,从而有助于改善电池的安全性。聚烯烃类基板可,例如,选自聚乙烯单膜、聚丙烯单膜、聚乙烯/聚丙烯双膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三膜以及聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三膜。另外,除了烯烃树脂或烯烃和非烯烃单体的共聚物之外,聚烯烃类树脂可包括非烯烃树脂。

[0041] 多孔基板可具有约1 μm 至40 μm ,例如1 μm 至30 μm 、1 μm 至20 μm 、5 μm 至15 μm 或10 μm 至15 μm 的厚度。

[0042] 可参考图3至图5描述根据实施方式的隔板。

[0043] 参见图4,根据实施方式的隔板可包括包含耐热粘结剂(未显示)、粘合粘结剂1和无机颗粒2的涂层30。

[0044] 涂层可任选地包括有机填料3。

[0045] 图3和图5为隔板的涂层的SEM照片。图3为无有机填料的组合物的SEM照片,并且图5为另外包括有机填料的组合物的SEM照片。

[0046] 耐热粘结剂可包括(甲基)丙烯酸共聚物,其包括衍生自(甲基)丙烯酰胺的第一结构单元,以及包括衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元和衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或盐的结构单元中的至少一种的第二结构单元。

[0047] 衍生自(甲基)丙烯酰胺的第一结构单元包括结构单元中的酰胺官能团($-\text{NH}_2$)。- NH_2 官能团可改善多孔基板与电极的粘合性特点,并且通过与无机颗粒的-OH官能团形成氢键,无机颗粒可更牢固地固定在涂层中并且因此可增强隔板的耐热性。

[0048] 第二结构单元中包括的衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元用于将无机颗粒固定多孔基板上,并且同时,允许涂层良好地粘附至多孔基板和电极。其可有助于改善隔板的耐热性和空气透过率。另外,通过在结构单元中包括羧基官能团($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$),衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元可有助于改善涂布料浆的分散性。

[0049] 另外,第二结构单元中包括的衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或其盐的结构单元包括庞大的官能团,从而减少包括其的共聚物的迁移率,从而增强隔板的耐热性。

[0050] 在实施方式中,(甲基)丙烯酸共聚物可为双组份共聚物,其包括衍生自(甲基)丙烯酰胺的第一结构单元,以及衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的第二结构单元;双组份共聚物,其包括衍生自(甲基)丙烯酰胺的第一结构单元和衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或其盐的第二结构单元;或三组分共聚物,其包括衍生自(甲基)丙烯酰胺的第一结构单元,和包括衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元以及衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或其盐的结构单元的第二结构单元。

[0051] 基于100mol%的(甲基)丙烯酸共聚物,第一结构单元的含量可为55至95mol%,并且基于100mol%的(甲基)丙烯酸共聚物,第二结构单元的含量可为5mol%至45mol%。

[0052] 在实施方式中,基于100mol%的(甲基)丙烯酸共聚物,第一结构单元的含量可为75mol%至95mol%,例如80mol%至95mol%。

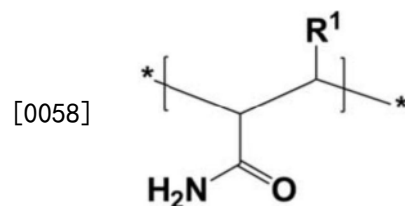
[0053] 同时,基于100mol%的(甲基)丙烯酸共聚物,第二结构单元中的衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元的含量可为0mol%至40mol%,并且基于100mol%的(甲基)丙烯酸共聚物,衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或其盐的结构单元的含量为0mol%至10mol%。

[0054] 例如,基于100mol%的(甲基)丙烯酸共聚物,衍生自(甲基)丙烯酰胺的结构单元的含量可为80mol%至90mol%,基于100mol%的(甲基)丙烯酸共聚物,衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元的含量为0mol%至10mol%,并且基于100mol%的(甲基)丙烯酸共聚物,衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或其盐的结构单元的含量可为0mol%至10mol%。

[0055] 当各个结构单元的量在上面的范围内时,可进一步改善隔板的耐热性和粘合强度。

[0056] 衍生自(甲基)丙烯酰胺的第一结构单元可,例如,由化学式1表示。

[0057] [化学式1]

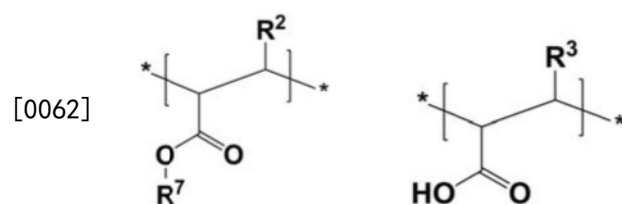


[0059] 在化学式1中, R^1 为氢或C1至C6烷基。

[0060] 衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元可,例如,由化学式2、化学式3和其组合中的任一个表示。

[0061] [化学式2]

[化学式3]



[0063] 在化学式2和化学式3中, R^2 和 R^3 各自独立地为氢或C1至C6烷基,并且 R^7 为取代的或未取代的C1至C20烷基。

[0064] 衍生自(甲基)丙烯酸酯的结构单元可衍生自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸全氟烷基酯和在侧链中具有官能团的(甲基)丙烯酸酯。其可,例如,,衍生自(甲基)丙烯酸酯烷基酯。另外,与(甲基)丙烯酸烷基酯或(甲基)丙烯酸全氟烷基酯的非羰基氧原子键合的烷基或全氟烷基的碳原子的数量可具体地为1至20,更具体地为1至10,例如,1至5。

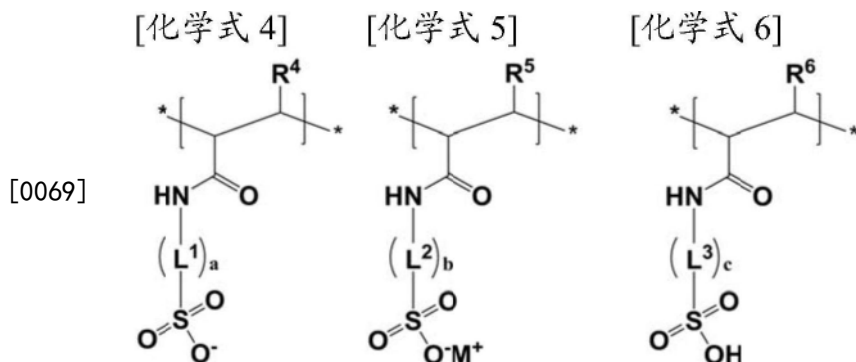
[0065] 其中与非羰基氧原子键合的烷基或全氟烷基的碳数为1至5的(甲基)丙烯酸烷基酯的具体示例可为丙烯酸烷基酯,比如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸叔丁酯等;丙烯酸2-(全氟烷基)乙酯,比如丙烯酸2-(全氟丁基)乙酯和丙烯酸2-(全氟戊基)乙酯等;甲基丙烯酸烷基酯,比如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯等;和甲基丙烯酸2-(全氟烷基)乙酯,比如甲基丙烯酸2-(全氟丁基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟戊基)乙酯和甲基丙烯酸2-(全氟烷基)乙酯等。

[0066] 其他(甲基)丙烯酸烷基酯可为其中与非羰基氧原子键合的烷基的碳数为6至18的丙烯酸烷基酯,比如丙烯酸正己基酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸壬基酯、丙烯酸月桂酰基酯、丙烯酸硬脂酰基酯、丙烯酸环己基酯和丙烯酸异冰片基酯等;其中与非羰基氧原子键合的烷基的碳数为6至18的甲基丙烯酸烷基酯,比如甲基丙烯酸正己基酯、甲基丙烯酸2-乙

基己基酯、甲基丙烯酸辛基酯、甲基丙烯酸异癸基酯、甲基丙烯酸月桂酰基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酰基酯和甲基丙烯酸环己基酯；其中与非羰基氧原子键合的全氟烷基的碳数为6至18的丙烯酸2-（全氟烷基）乙酯，比如丙烯酸2-（全氟己基）乙酯、丙烯酸2-（全氟辛基）乙酯、丙烯酸2-（全氟壬基）乙酯、丙烯酸2-（全氟癸基）乙酯、丙烯酸2-（全氟十二烷基）乙酯、丙烯酸2-（全氟十四烷基）乙酯和丙烯酸2-（全氟十六烷基）乙酯等；其中与非羰基氧原子键合的全氟烷基的碳数为6至18的甲基丙烯酸2-（全氟烷基）乙酯，比如甲基丙烯酸2-（全氟己基）乙酯、甲基丙烯酸2-（全氟辛基）乙酯、甲基丙烯酸2-（全氟壬基）乙酯、甲基丙烯酸2-（全氟癸基）乙酯、甲基丙烯酸2-（全氟十二烷基）乙酯、甲基丙烯酸2-（全氟十四烷基）乙酯和甲基丙烯酸2-（全氟十六烷基）乙酯等。

[0067] 例如，衍生自（甲基）丙烯酸或（甲基）丙烯酸酯的结构单元分别包括由化学式2表示的结构单元和由化学式3表示的结构单元或者它们二者一起，并且当一起包括结构单元时，可以10:1至1:1，具体地，6:1至1:1，和更具体地，3:1至1:1的摩尔比包括由化学式2和化学式3表示的结构单元。

[0068] 衍生自（甲基）丙烯酰胺基磺酸或其盐的结构单元可为衍生自（甲基）丙烯酰胺基磺酸或（甲基）丙烯酰胺基磺酸酯的结构单元，其中（甲基）丙烯酰胺基磺酸酯可为（甲基）丙烯酰胺基磺酸的共轭碱、（甲基）丙烯酰胺基磺酸酯盐或其衍生物。衍生自（甲基）丙烯酰胺基磺酸或（甲基）丙烯酰胺基磺酸酯的结构单元可由，例如，化学式4、化学式5、化学式6和其组合中的一个表示。



[0070] 在化学式4至化学式6中， R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢或C1至C6烷基， L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地为取代的或未取代的C1至C10亚烷基、取代的或未取代的C3至C20亚环烷基、取代的或未取代的C6至C20亚芳基或者取代的或未取代的C3至C20杂环基， a 、 b 和 c 各自独立地为范围为0至2的整数，并且 M 为碱金属，其中碱金属可为例如锂、钠、钾、铷或铯。

[0071] 例如，在化学式4至化学式6中， L^1 、 L^2 和 L^3 可各自独立地为取代的或未取代的C1至C10亚烷基，并且 a 、 b 和 c 可各自为1。

[0072] 衍生自（甲基）丙烯酰胺基磺酸或其盐的结构单元可包括由化学式4表示的结构单元、由化学式5表示的结构单元和由化学式6表示的结构单元中的每种，或者来自它们的两种或更多种类型。作为一个示例，可包括由化学式5表示的结构单元，并且作为另一示例，可一起包括由化学式5表示的结构单元和由化学式6表示的结构单元。

[0073] 当一起包括由化学式5表示的结构单元和由化学式6表示的结构单元时，可以10:1至1:2，期望地5:1至1:1，和更期望地3:1至1:1的摩尔比包括由化学式5表示的结构单元和由化学式6表示的结构单元。

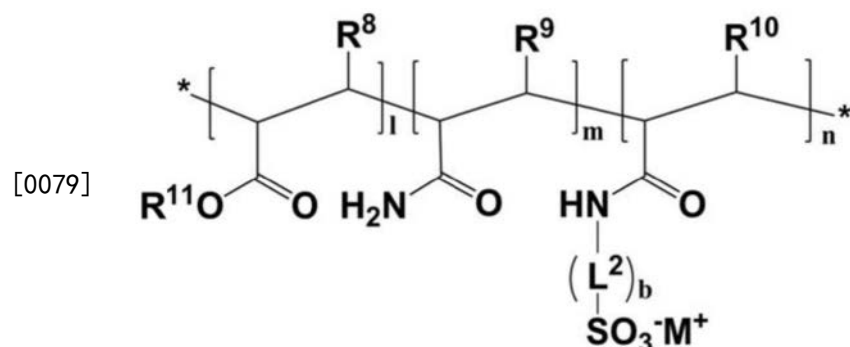
[0074] 衍生自(甲基)丙烯酰胺基磺酸或其盐的结构单元中的磺酸酯基团可为例如衍生自乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、茴香脑磺酸、丙烯酰胺基烷烃磺酸、(甲基)丙烯酸磺烷基酯或其盐的官能团。

[0075] 本文,烷烃可为C1至C20烷烃、C1至C10烷烃或C1至C6烷烃并且烷基可为C1至C20烷基、C1至C10烷基或C1至C6烷基。盐指由上述的磺酸和适当的离子组成的盐。离子可为例如碱金属离子,并且在该情况下,盐可为碱金属磺酸盐。

[0076] 丙烯酰胺基烷烃磺酸可为例如2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸并且(甲基)丙烯酸磺烷基酯可为例如(甲基)丙烯酸2-磺基乙酯和(甲基)丙烯酸3-磺基丙酯等。

[0077] (甲基)丙烯酸共聚物可例如由化学式7表示。

[0078] [化学式7]



[0080] 在化学式7中, R^8 至 R^{10} 各自独立地为氢或甲基, R^{11} 为氢或C1至C6烷基, L^2 为取代的或未取代的C1至C10亚烷基、取代的或未取代的C3至C20亚环烷基、取代的或未取代的C6至C20亚芳基或者取代的或未取代的C3至C20杂环基, b 为0至2的整数中的一个, M 为锂、钠、钾、铷和铯等的碱金属,并且 l 、 m 和 n 指各个单元的摩尔比。

[0081] 例如,在化学式7中, $l+m+n=1$ 。另外,例如, l 、 m 和 n 可满足 $0.05 \leq (l+n) \leq 0.45$, $0.55 \leq m \leq 0.95$,具体地 $0 \leq l \leq 0.4$,且 $0 \leq n \leq 0.1$,例如 $0.8 \leq m \leq 0.9$, $0 \leq l \leq 0.1$,且 $0 \leq n \leq 0.1$ 。

[0082] 例如,在化学式7中, L^2 可为取代的或未取代的C1至C10亚烷基并且 b 可为1。

[0083] 在(甲基)丙烯酸共聚物中,基于100mol%的(甲基)丙烯酰胺基磺酸结构单元总量,被碱金属(M^+)取代的结构单元可为50mol%至100mol%,例如60mol%至90mol%或70mol%至90mol%。当满足该范围时,(甲基)丙烯酸共聚物和包括其的隔板可展示改善的粘合强度、耐热性和抗氧化性。

[0084] 除了这些单元,(甲基)丙烯酸共聚物可进一步包括其他单元。例如(甲基)丙烯酸共聚物可进一步包括衍生自(甲基)丙烯酸烷基酯的单元、衍生自二烯类单体的单元、衍生自苯乙烯类单体的单元、含有酯基的单元、含有碳酸酯基的单元或其组合。

[0085] (甲基)丙烯酸共聚物可具有各种形式,也就是,其中单元交替分布的交替聚合物,单元随机分布的无规聚合物,或其中接枝一部分结构单元的接枝聚合物。

[0086] (甲基)丙烯酸共聚物的重均分子量可为350,000至970,000,例如450,000至970,000,或450,000至700,000。当(甲基)丙烯酸共聚物的重均分子量满足该范围时,(甲基)丙烯酸共聚物和包括其的隔板可展示卓越的粘合强度、耐热性和空气透过率。重均分子量可为通过凝胶渗透色谱法测量的聚苯乙烯降低的平均分子量。

[0087] (甲基)丙烯酸共聚物可通过各种方法制备,比如乳液聚合、悬浮聚合、大规模聚合、溶液聚合或本体聚合。

[0088] 粘合粘结剂具有核-壳结构,具体地,可为包括衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元和衍生自包括可聚合的不饱和基团的单体的结构单元的(甲基)丙烯酸聚合物。

[0089] 更具体地,粘合粘结剂的核包括衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元并且粘合粘结剂的壳可包括衍生自包括可聚合的不饱和基团的单体的结构单元。

[0090] 在根据实施方式的隔板中,包括上述(甲基)丙烯酸共聚物的耐热粘结剂用于确保耐热性,以减少隔板在高温下的热收缩率,并且粘合粘结剂确保对隔板的电极的粘合强度。耐热性和粘合强度彼此处于折衷关系。在实施方式中,通过进一步包括粘合粘结剂与耐热粘结剂一起,耐热粘结剂和粘合粘结剂各自独立地存在于涂层中,以便可实现具有卓越的耐热性和粘合强度的隔板。

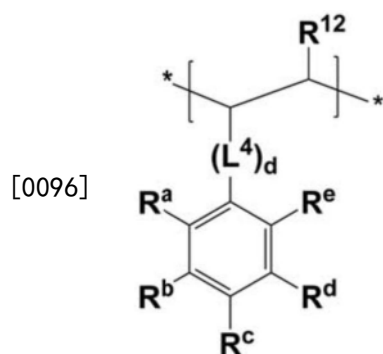
[0091] 另外,由于粘合粘结剂,隔板可保持耐热性和粘合强度,并且可改善电池稳定性和循环寿命,以及当在电池中使用时也改善电池的电阻。

[0092] 粘合粘结剂的核中包括的衍生自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯的结构单元可由,例如,化学式2、化学式3和其组合中的任何一个表示,如在上述的耐热粘结剂中。

[0093] 粘合粘结剂的壳中包括的包括可聚合的不饱和基团的单体可为选自苯乙烯类单体、酸衍生的单体和其组合中的至少一种。

[0094] 具体地,苯乙烯类单体可包括由化学式8表示的至少一种芳族乙烯基单体。

[0095] [化学式8]



[0097] 在化学式8中,

[0098] R^{12} 为氢或C1至C6烷基,

[0099] R^a 至 R^e 各自独立地为氢或C1至C6烷基,

[0100] L^4 为取代的或未取代的C1至C10亚烷基、取代的或未取代的C3至C20亚环烷基、取代的或未取代的C6至C20亚芳基或者取代的或未取代的C3至C20杂环基,d为0至2的整数中的一个,并且

[0101] *为连接点。

[0102] 具体地,苯乙烯类单体可为选自甲基苯乙烯、溴苯乙烯、氯苯乙烯和其组合以及苯乙烯中的至少一种。

[0103] 更具体地,酸衍生的单体包括对应于-COOH的取代基并且可为选自衣康酸、(甲基)丙烯酸和其组合中的至少一种。

[0104] 本文, 粘合粘结剂可为交联的或非交联的。为了制备交联的(甲基)丙烯酸聚合物, 可在聚合中进一步添加交联剂。

[0105] 如果存在的话, 丙烯酸粘合粘结剂可具有大于或等于50℃并且小于或等于110℃的玻璃化转变温度。

[0106] 在该范围内, 获得了满意的离子导电性以及卓越的对基板的粘合强度。

[0107] 相对于电解质, 粘合粘结剂可具有预定的膨胀度。具体地, 当在60℃下静置72小时, 由于电解质引起的质量增加率(膨胀度)可为50%至500%或更少。

[0108] 当电解质的膨胀度超过上限时, 可增加电解质中的涂层的粘合区, 但是粘合强度由于膨胀可减少, 并且可阻挡Li离子的通过, 而增加电池电阻。

[0109] 另一方面, 当电解质的膨胀度小于下限时, 因为未顺利出现与电极的粘合, 在使用期间电极-隔板界面会脱离, 使得副反应增加而导致电池可靠性降低。

[0110] 本文, 作为用于测量电解质的膨胀度的电解质, 使用通过将 LiPF_6 (作为浓度为1mol/L的支持电解质) 溶于碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC) 和碳酸二甲酯(DMC) (体积混合比例: EC/DEC/DMC=2/4/4) 的混合溶剂获得的溶液。

[0111] 可具体地测量电解质的膨胀度如下。

[0112] 首先, 制备聚合物。其后, 由制备的聚合物产生膜。例如, 如果聚合物为固体, 则在85℃的温度和48小时的条件下将聚合物干燥之后, 将聚合物模制成膜, 以产生具有0.5mm的厚度的膜。另外, 例如, 如果聚合物为溶液或分散体, 比如乳胶, 则将溶液或分散体放置在聚四氟乙烯小袋中并且在85℃的温度下干燥48小时, 以产生具有0.5mm的厚度的膜。

[0113] 接下来, 将如上述产生的膜切割成1cm正方形, 以获得样品。测量该样品的重量, 并且使其为 W_0 。进一步, 在60℃的温度下将样品浸入电解质中72小时, 并且从电解质取出样品。去除样品表面上的电解质, 并且测量浸渍之后的样品的重量 W_1 。

[0114] 使用这些重量 W_0 和 W_1 , 膨胀度S(倍数) 计算为 $S=W_1/W_0$ 。

[0115] 另外, 考虑电解质的SP值, 调节聚合物的电解质的膨胀度的方法可为, 例如, 合适地选择用于产生聚合物的单体的类型和量。

[0116] 另外, 用于产生壳的聚合物的单体, 可选择和使用其中聚合物的电解质的膨胀度落入上面的范围内的单体。作为这种单体, 例如, 可单独使用一种类型, 或者可以任意比例的组合使用两种或更多种类型。

[0117] 例如, 芳族乙烯基单体是期望的。也就是, 期望壳的聚合物包括芳族乙烯基单体单元。而且, 在芳族乙烯基单体中, 可更期望苯乙烯衍生物, 比如苯乙烯和苯乙烯磺酸。当使用芳族乙烯基单体时, 可容易调节聚合物的电解质的膨胀度。另外, 可进一步增加涂层的粘合性。

[0118] 壳的聚合物中芳族乙烯基单体单元的比例可期望地大于或等于20质量%, 更期望地大于或等于40质量%, 仍更期望地大于或等于50质量%, 甚至更期望地大于或等于60质量%, 特别地大于或等于80质量%, 并且期望地小于或等于100质量%, 更期望地小于或等于99.5质量%, 且仍更期望地小于或等于99质量%。通过使得芳族乙烯基单体单元的比例落入上面的范围内, 容易在上面的范围内控制壳的电解质的膨胀度。另外, 能够进一步增加电解质中涂层的粘合强度。

[0119] 另外, 不特别限制壳的形状, 但是优选地壳由微粒聚合物制成。

[0120] 当壳由微粒聚合物制成时,构成壳的多个颗粒可在颗粒的径向上重叠。然而,在颗粒的径向上,优选地构成壳的颗粒不重叠,并且聚合物的颗粒以单层构成壳部分。

[0121] 粘合粘结剂可具有 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$,具体地 $0.2\mu\text{m}$ 至 $0.7\mu\text{m}$,例如 $0.3\mu\text{m}$ 至 $0.7\mu\text{m}$,或者 $0.4\mu\text{m}$ 至 $0.7\mu\text{m}$ 的平均粒径。可通过控制引发剂添加量、乳化剂添加量、反应温度和搅拌速度等调节粒径。

[0122] 基于涂层的总量,粘合粘结剂的含量可为 $1\text{wt}\%$ 至 $20\text{wt}\%$,具体地 $5\text{wt}\%$ 至 $20\text{wt}\%$,例如 $5\text{wt}\%$ 至 $15\text{wt}\%$ 。

[0123] 当以比下限少的量包括粘合粘结剂时,未实现对基板的粘合强度,但是当以比上限大的量包括粘合粘结剂时,由于电池电阻增加,容量实现会受到限制。

[0124] 除了上述的丙烯酸耐热粘结剂和粘合粘结剂之外,根据实施方式的多孔基板上的涂层可包括无机颗粒。

[0125] 无机颗粒可防止隔板由于温度增加而急剧收缩。无机颗粒可为能够改善耐热性的陶瓷材料,例如, Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 GaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、勃姆石或其组合,但不限于此。无机颗粒可具有球形、薄片形、立方体形或无定形。无机颗粒可具有 $0.2\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$,具体地 $0.3\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$,例如 $0.3\mu\text{m}$ 至 $0.7\mu\text{m}$ 的平均粒径。

[0126] 无机颗粒的平均粒径可为在累积尺寸-分布曲线中在50%的体积比处的颗粒尺寸(D_{50})。通过使用具有在该范围内的平均粒径的无机颗粒,涂层可具有适当的强度,从而改善隔板的耐热性、耐久性和稳定性。

[0127] 另一方面,涂层可包括耐热粘结剂,其包括重量比为1:20至1:40,期望地1:25至1:40,更期望地1:25至1:35的(甲基)丙烯酸共聚物:无机颗粒。当在涂层中在上面的范围内包括(甲基)丙烯酸共聚物、粘合粘结剂和无机颗粒时,隔板可展示卓越的耐热性和空气透过率。当耐热粘结剂和无机颗粒的重量比小于1:20时,可通过(甲基)丙烯酸共聚物粘结剂而降低涂层的孔隙率,从而限制Li离子的迁移率,并且增加了粘结剂的水分吸附量,使得电池特点劣化。另外,当耐热粘结剂和无机颗粒的重量比超过1:40时,由于不足含量的粘结剂粘附无机颗粒,耐热性可变弱。

[0128] 可参考图2、图3和图5描述根据另一实施方式的隔板。

[0129] 参见图2,根据另一实施方式的隔板可包括涂层30',其包括耐热粘结剂(未显示)、粘合粘结剂1和无机颗粒2。在实施方式中,涂层可包括多孔基板上的耐热层20,以及耐热层上的粘合剂层10,其中耐热粘结剂和无机颗粒2可包括在耐热层20中,并且粘合粘结剂1可包括在粘合剂层10中。

[0130] 涂层可任选地包括有机填料(未显示),并且有机填料可包括在耐热层和粘合剂层中的至少一个中。例如,有机填料可包括在耐热层中或包括在粘合剂层中。

[0131] 图3和图5为隔板涂层的SEM照片。图3为无有机填料的组合物的SEM照片,并且图5为另外包括有机填料的组合物的SEM照片。

[0132] 涂层可具有约 $1\mu\text{m}$ 至 $6.5\mu\text{m}$ 的厚度,例如, $2\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 的厚度。

[0133] 例如,耐热层的厚度可为 $1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,并且粘合剂层的厚度可为 $0.4\mu\text{m}$ 至 $1.4\mu\text{m}$,例如,耐热层的厚度为 $1.5\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$,并且粘合剂层的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ 。

[0134] 当耐热层和粘合剂层的厚度分别为如上所述时,可同时表现出耐热性和对基板的

粘合强度特点,从而改善电池安全性和可靠性。当耐热层的厚度小于下限时,不能确保在高温下的隔板收缩和安全性。当厚度超过上限时,改善了耐热性,但是由于涂层造成的水分含量的增加和电阻增加,性能会劣化。因为粘合剂层涂布有一层粘合粘结剂,所以粘合剂层具有与粘合粘结剂的平均粒径类似的厚度。

[0135] 耐热层可进一步包括有机填料,并且通过进一步包括有机填料,可增强耐受电压特点。

[0136] 尤其,随着被无机颗粒占据的一部分体积被有机填料替换,由于抑制了无机颗粒的比表面积,水分含量增加,从而有助于改善单电池循环寿命特点。

[0137] 有机填料的平均粒径可为120nm至500nm,具体地120nm至400nm,例如150nm至300nm。

[0138] 当使用具有上面的范围内的平均粒径的有机填料时,增加了涂层的涂布密度,并且通过有机填料增加了无机颗粒之间的接触面积,从而提供具有卓越的耐热性的隔板。

[0139] 作为示例,无机颗粒:粘合粘结剂和有机填料可具有33:1至1:1,例如,30:1至1:1,或20:1至1:1的体积比,并且对于具体的示例,其可为10:1至1:1,或5:1至1:1,例如,4:1至1:1,或3:1至1:1。

[0140] 随着无机颗粒以上面的比例被粘合粘结剂和有机填料替换,改善了涂层的表面粗糙度,并且改善了随后涂布的粘合剂层的涂布均匀性,而改善对基板的粘合强度。另外,可使由于无机颗粒的疏水特性造成的增加涂层的水分含量的抑制效果最大。

[0141] 同时,基于涂层的总量,有机填料的含量可为0.1wt%至50wt%。当有机填料的含量在上面的范围内时,可确保卓越的耐热性。

[0142] 例如,基于涂层的总量,有机填料的含量可为1wt%至50wt%,3wt%至40wt%,或1wt%至20wt%。

[0143] 例如,基于涂层的总量,有机填料的含量可为5wt%至20wt%,但不限于此。

[0144] 有机填料可为选自(甲基)丙烯酸酯类化合物及其衍生物、邻苯二甲酸二烯丙酯类化合物及其衍生物、聚酰亚胺类化合物及其衍生物、其共聚物和其混合物中的至少一种有机化合物。

[0145] 有机填料可具体地通过下述方法获得。

[0146] 在将(甲基)丙烯酸酯类化合物分散在乳化剂中之后,向其添加痕量的水性硫酸铜溶液,并且然后向其添加氧化还原聚合引发剂,随后乳液聚合,以获得有机填料。

[0147] 进一步,可通过将邻苯二甲酸二烯丙酯类化合物在水溶性聚合引发剂存在的情况下聚合而获得有机填料。

[0148] 另外,可通过使醛类化合物与乳液颗粒反应而获得有机填料,乳液颗粒由疏水性聚合物制成的核部分和亲水性聚合物制成的壳部分组成。此时,疏水性聚合物具有大于或等于20℃的玻璃化转变温度和乙酰乙酰基,并且亲水性聚合物具有能够分散于水中的官能团。

[0149] 另外,可如下获得有机填料:在制备其中分散于亲水性溶剂中的聚酰胺酸精细颗粒用乙酸酐、吡啶等酰亚胺化的聚酰亚胺精细颗粒分散体之后,通过离心去除亲水性溶剂,并且然后将水性表面活性剂溶液添加至剩余的副产物以替换水,以获得有机填料。

[0150] 更具体地,有机填料可具有高度交联的结构。

[0151] 在本发明的实施方式中,有机填料可为聚合物材料,比如丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类聚合物或共聚物。在该情况下,可通过控制聚合物或共聚物的单体比例而控制聚合物的玻璃化转变温度。例如,可使用具有30℃至90℃的玻璃化转变温度的丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类聚合物或共聚物。然而,本发明不限于此。

[0152] 可通过已知的各种方法制造根据实施方式的用于锂二次电池的隔板。例如,可通过将用于形成涂层的组合物涂布在多孔基板的一个表面或两个表面上并且然后使其干燥而形成用于锂二次电池的隔板。

[0153] 同时,除了包括(甲基)丙烯酸共聚物的耐热粘结剂、粘合粘结剂和无机颗粒之外,用于形成涂层的组合物可包括引发剂和溶剂。

[0154] 引发剂可为,例如,光引发剂、热引发剂或其组合。光引发剂可通过使用紫外线的光聚合而用于固化。

[0155] 光引发剂的示例可为苯乙酮,比如二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、苄基二甲基缩酮、1-羟基环己基-苯基酮和2-甲基-2-吗啡(4-硫甲基苯基)丙-1-酮;苯偶姻醚,比如苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚和苯偶姻异丁醚;二苯酮,比如二苯甲酮、邻苯甲酰基甲基苯甲酸酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基亚硫酸、4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧-2-丙烯基氧基)乙基]苯甲铵溴化物和(4-苯甲酰基苄基)三甲基氯化铵;噻吨酮,比如2,4-二乙基噻吨酮和1-氯-4-二氯噻吨酮;和2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基苯甲酰基氧化物等。这些可单独使用或者作为两种或更多种的混合物使用。

[0156] 热引发剂可用于热聚合。热引发剂可包括有机过氧化物自由基引发剂,比如二酰基过氧化物、过氧缩酮、过氧化酮、过氧化氢、二烷基过氧化物、过氧酯、过氧二碳酸酯,和例如,过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、过氧化环己酮、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、叔丁基过氧化氢,其可单独使用或者作为两种或更多种的混合物使用。

[0157] 固化可通过光固化、热固化或其组合进行。光固化可例如通过辐射150nm至170nm的紫外光(UV)5秒至60秒进行。

[0158] 另外,热固化可例如在60℃至120℃下进行1小时至36小时,例如,80℃至100℃下进行10小时至24小时。

[0159] 不特别限制溶剂,只要其可溶解或分散耐热粘结剂、粘合粘结剂和无机颗粒即可。在实施方式中,溶剂可为水性溶剂,包括水、醇或其组合,并且在该情况下,具有环境友好的优势。

[0160] 涂布可通过,例如旋转涂布、浸渍涂布、棒式涂布、有模涂布、狭缝涂布、辊式涂布、喷墨打印等进行,但不限于此。

[0161] 例如可通过用暖空气、热空气或低湿度空气的干燥;真空干燥;或远红外线和电子束等的辐射进行干燥,但是不限于此。例如可在25℃至120℃的温度下进行干燥工艺。

[0162] 根据实施方式的用于锂二次电池的隔板具有卓越的耐热性。具体地,隔板在高温下可具有小于10%或者小于或等于5%的收缩率。例如,隔板在150℃下放置60分钟之后,测量的隔板的纵向和横向上的收缩率可分别小于或等于5%。

[0163] 根据实施方式的用于锂二次电池的隔板可展示卓越的空气透过率,并且可具有,例如,小于160sec/100cc·1英寸²,小于或等于150sec/100cc·1英寸²,或者小于或等于140sec/100cc·1英寸²的空气透过率。也就是,空气透过率指100cc的空气渗透1英寸²面积

的隔板需要的时间(秒)。

[0164] 除了上面的方法之外,可通过层压和混合挤压等制造用于锂二次电池的隔板。

[0165] 下文,将描述包括用于锂二次电池的隔板的锂二次电池。

[0166] 取决于隔板和电解质的种类,锂二次电池可分类为锂离子电池、锂离子聚合物电池和锂聚合物电池,并且取决于形状,也可分类为圆柱形、棱柱形、纽扣型和袋型等。另外,取决于尺寸,其可为块型和薄膜型。本公开涉及的用于锂离子电池的结构和制造方法在本领域中众所周知。

[0167] 本文,作为锂二次电池的示例,示例性描述了圆柱形锂二次电池。图1为根据实施方式的锂二次电池的分解透视图。参见图1,根据实施方式的锂二次电池100包括电池单电池,其包括负电极112,面向负电极112的正电极114,在负电极112和正电极114之间的隔板113,以及浸渍负电极112、正电极114和隔板113的电解质(未显示),和电池盒120,含有电池单电池的电池壳体,和密封盒120的密封构件140。

[0168] 正电极114可包括正极集电器和在正极集电器上形成的正极活性物质层。正极活性物质层包括正极活性物质、粘结剂和任选地导电性材料。

[0169] 正极集电器可使用铝(Al)和镍(Ni)等,但不限于此。

[0170] 正极活性物质可使用能够嵌入和脱嵌锂的化合物。具体地,可使用选自钴、锰、镍、铝、铁或其组合的金属和锂的至少一种复合氧化物或复合磷酸盐。更具体地,正极活性物质可使用锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、锂铁磷酸盐或其组合。

[0171] 粘结剂改善了正极活性物质颗粒彼此的结合特性以及正极活性物质颗粒与集电器的结合特性。具体的示例可为聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯酸酯化的苯乙烯-丁二烯橡胶、环氧树脂和尼龙等,但不限于此。这些可单独使用或作为两种或更多种的混合物使用。

[0172] 导电性材料改善了电极的导电性。其示例可为天然石墨、人造石墨、炭黑、碳纤维、金属粉末和金属纤维等,但不限于此。这些可单独使用或作为两种或更多种的混合物使用。金属粉末和金属纤维可使用铜、镍、铝和银等的金属。

[0173] 负电极112包括负极集电器和在负极集电器上形成的负极活性物质层。

[0174] 负极集电器可使用铜、金、镍、铜合金,但不限于此。

[0175] 负极活性物质层可包括负极活性物质、粘结剂和任选地导电性材料。负极活性物质可为可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料、锂金属、锂金属合金、能够掺杂和去掺杂锂的材料、过渡金属氧化物或其组合。

[0176] 可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料可为碳材料,其为任何常用的碳类负极活性物质,并且其示例可为结晶碳、无定形碳或其组合。结晶碳的示例可为石墨,比如无定形的、薄片状的、鳞片状的、球状的或纤维状的天然石墨或人造石墨。无定形碳的示例可为软碳或硬碳、中间相沥青碳化的产品和烧制的焦炭等。锂金属合金可为锂和选自如下的金属的合金:Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al和Sn。能够掺杂和去掺杂锂的材料可为 Si 、 SiO_x ($0 < x < 2$)、 Si-C 复合材料、 Si-Y 合金、 Sn 、 SnO_2 、 Sn-C 复合材料和 Sn-Y 合金等,

并且这些中的至少一种可与 SiO_2 混合。元素Y可选自Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po和其组合。过渡金属氧化物可为钒氧化物和锂钒氧化物等。

[0177] 在负电极112中使用的粘结剂和导电性材料可与正电极114的粘结剂和导电性材料相同。

[0178] 可通过如下制造正电极114和负电极112:将包括各个活性物质和粘结剂以及和任选地导电性材料的各个活性物质组合物在溶剂中混合,并且将活性物质组合物涂布在各个集电器上。本文,溶剂可为N-甲基吡咯烷酮等,但不限于此。电极制造方法是众所周知的,并且因此不在本说明书中详细地描述。

[0179] 电解质包括有机溶剂和锂盐。

[0180] 有机溶剂用作用于传输参与电池的化学反应的离子的介质。其示例可选自碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂和非质子溶剂。碳酸酯类溶剂可为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯等,并且酯类溶剂可为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸1,1-二甲乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲羟戊酸内酯和己内酯等。醚类溶剂可为二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃和四氢呋喃等,并且酮类溶剂可为环己酮等。醇类溶剂可为乙醇和异丙醇等,并且非质子溶剂可为腈,比如R-CN(R为C2至C20直链、支链或环烷基、双键、芳族环或醚键)等,酰胺,比如二甲基甲酰胺,二氧戊环,比如1,3-二氧戊环,以及环丁砜等。

[0181] 有机溶剂可单独使用或以两种或更多种的混合物使用,并且当有机溶剂以两种或更多种的混合物使用时,可按照期望的单电池性能控制混合物比例。

[0182] 锂盐溶于有机溶剂中,供应电池中的锂离子,使锂二次电池基本运转,并且改善其中正电极和负电极之间的锂离子传输。锂盐的示例可包括选自下述的两种或更多种: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中,x和y为自然数)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 或其组合,但不限于此。

[0183] 可使用的锂盐的浓度的范围为0.1M至2.0M。当在上面的浓度范围内包括锂盐时,由于最佳电解质导电性和粘度,电解质可具有卓越的性能和锂离子迁移率。

[0184] 实施方式的详细描述

[0185] 下文,参考实施例更详细地阐释本公开的以上方面。然而,这些实施例为示例性的,并且本公开不限于此。

[0186] 合成例:(甲基)丙烯酸共聚物的制备

[0187] 合成例1:

[0188] 在将蒸馏水(6361g)、丙烯酸(72.06g,1.0mol)、丙烯酰胺(604.1g,8.5mol)、过硫酸钾(2.7g,0.01mol)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(103.6g,0.5mol)和5N氢氧化锂水溶液(1.05当量,基于2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的总量)置入配备有搅拌器、温度计和冷却管的10L四颈烧瓶之后,用隔膜泵使其内部压力降低至10mmHg并且恢复至常压,重复三次。

[0189] 使反应溶液反应12小时,同时控制温度以稳定在65℃至70℃的范围内。在使温度

降低至室温之后,25%氨水溶液用于将反应溶液的pH调节至7至8的范围。

[0190] 在该方法中,制备聚(丙烯酸-共-丙烯酰胺-共-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸)钠盐。本文,丙烯酸、丙烯酰胺和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸之间的摩尔比为10:85:5。取出10mL的反应溶液(反应产物),以测量非挥发性组分,并且结果为9.5%(理论值:10%)。

[0191] 实施例:用于锂二次电池的隔板的制备

[0192] 实施例1

[0193] 通过如下制备具有耐热粘结剂:无机颗粒:有机填料的重量比为1:30:2的固体含量为20%的有机-无机分散体:将用珠磨机在25℃下研磨和分散30分钟的无机颗粒(0.65μm,勃姆石)、作为有机填料的交联的聚甲基丙烯酸甲酯(300nm,PMMA,Nippon Shokubai Co.,Ltd.)和合成例1中制备的丙烯酸耐热粘结剂(蒸馏水中10wt%)添加在水溶剂中,并且然后,搅拌混合物。在棒式涂布方法中,将该有机-无机分散体在8μm厚的聚乙烯多孔基板(空气透过率:120sec/100cc,刺穿强度:480kgf,SK Inc.)的两个表面上分别涂布至1.5μm厚,也就是,总计3μm厚,并且然后,在70℃下干燥10分钟以形成用于锂二次电池的隔板的耐热层。

[0194] 随后,将核-壳粘合粘结剂(0.6um,固体含量:15%,PX-SP121,ZEON Chemicals L.P.)稀释至具有2%的固体,并且然后,在棒式涂布方法中,在耐热层的表面上分别涂布至0.5μm厚,并且在50℃下干燥10分钟,以形成具有1μm的总厚度的电极粘合剂层,制造用于锂二次电池的隔板。

[0195] 实施例2

[0196] 根据与实施例1相同的方法制造用于锂二次电池的隔板,不同在于使用通过以1:35的重量比混合耐热粘结剂:无机颗粒(0.3μm,勃姆石)制备的分散体,以形成耐热层。

[0197] 实施例3

[0198] 根据与实施例1相同的方法制造用于锂二次电池的隔板,不同在于使用通过以1:31:4的重量比混合耐热粘结剂:无机颗粒(0.3μm,勃姆石):有机填料(150nm,PMMA,Nippon Shokubai Co.,Ltd.)制备的分散体,以形成耐热层。

[0199] 实施例4

[0200] 根据与实施例3相同的方法制造用于锂二次电池的隔板,不同在于将分散体在基板的单个表面上涂布至2μm厚,而不是在基板的两个表面上分别涂布至1.5μm厚。

[0201] 实施例5

[0202] 通过如下制造用于锂二次电池的隔板:将耐热粘结剂:无机颗粒(0.3μm,勃姆石):有机填料(150nm,PMMA,Nippon Shokubai Co.,Ltd.):粘合粘结剂以1:30:7:5的重量比混合,以制备分散体,并且然后,将分散体在基板的两个表面上分别涂布至1.5μm厚,也就是,总计3μm厚,并且使其在70℃下干燥10分钟,以形成耐热层。

[0203] 实施例6

[0204] 通过如下制造用于锂二次电池的隔板:将粘合粘结剂:有机填料(150nm,PMMA,Nippon Shokubai Co.,Ltd.)以1:2的重量比混合,以制备分散体,并且然后,将分散体在实施例2的耐热层的两个表面上分别涂布至0.5μm厚,也就是,总计1.0μm厚,并且使其在50℃下干燥10分钟,以分别在其上形成电极粘合剂层。

[0205] 比较例1

[0206] 将用珠磨机在25℃下研磨和分散30分钟的无机颗粒(0.5μm,氧化铝)与PVdF-HFP (LBG2, Arkema Inc.)以1:5的重量比混合,以至制备具有12%的固体的粗丙酮溶液。用浸渍涂布器,将粗丙酮溶液在基板的两个表面上分别涂布至1.5μm厚,也就是,总计3μm厚,并且然后,在40℃在50%的湿度下干燥10分钟,以形成耐热层,制造用于锂二次电池的隔板。

[0207] 比较例2

[0208] 根据与实施例1相同的方法制造用于锂二次电池的隔板,不同在于使用具有1.3μm的平均粒径的无机颗粒(勃姆石)。

[0209] 比较例3

[0210] 根据与实施例1相同的方法制造用于锂二次电池的隔板,不同在于单独形成耐热层而没有电极粘合剂层。

[0211] 比较例4

[0212] 根据与实施例3相同的方法制造用于锂二次电池的隔板,不同在于使用聚乙烯吡咯烷酮(K90, Basf SE)作为耐热粘结剂。

[0213] 比较例5

[0214] 根据与实施例3相同的方法制造用于锂二次电池的隔板,不同在于使用具有0.15μm的平均粒径的粘合粘结剂(PX-SP95, ZEON Chemicals L.P.)。

[0215] 比较例6

[0216] 根据与实施例1相同的方法制造用于锂二次电池的隔板,不同在于通过使用通过以1:10的重量比混合耐热粘结剂:有机填料(PMMA, PX-A213F ZEON Chemicals L.P.)而没有无机颗粒制备的分散体,单独形成耐热层而没有电极粘合剂层。

[0217] 根据实施例和比较例的各个组合物显示在表1中。

[0218] [表1]

[0219]

	涂层								
	耐热层					粘合剂层			重量比 耐热粘结剂/无机颗粒/ 有机填料/粘合粘结剂 (涂层中粘合粘结剂的 含量(wt%))
	耐热 层的 厚度 ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)	用于耐热层的组合物				粘合剂 层的厚 度 ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)	用于粘合剂 层的组合物		
		耐热 粘 结 剂	无机 颗 粒 (μm)	有机 填 料 (μm)	粘 合 剂 粘 结 剂 (μm)		有机 填 料 (μm)	粘 合 剂 粘 结 剂 (μm)	
实 施 例 1	1.5/1.5	合 成 例 1	0.65	0.3	-	0.5/0.5	-	0.6	1/30/2/3 (粘合粘结剂的含量: 8.3 wt%)
实 施 例 2	1.5/1.5	合 成 例 1	0.3	-	-	0.5/0.5	-	0.6	1/35/0/4 (粘合粘结剂的含量: 10 wt%)
实 施 例 3	1.5/1.5	合 成 例 1	0.3	0.15	-	0.5/0.5	-	0.6	1/31/4/4 (粘合粘结剂的含量: 10 wt%)
实 施 例 4	2.0/0	合 成 例 1	0.3	0.15	-	0.5/0.5	-	0.6	1/31/4/5 (粘合粘结剂的含量: 12.2 wt%)
实 施 例 5	1.5/1.5	合 成 例 1	0.3	0.15	0.6	-	-	-	1/30/7/5 (粘合粘结剂的含量: 11.6 wt%)
实 施 例 6	1.5/1.5	合 成 例 1	0.3	-	-	0.5/0.5	0.15	0.6	1/35/7/4 (粘合粘结剂的含量: 8.5 wt%)
比 较 例 1	1.5/1.5	PVdF -HFP	0.5	-	-	-	-	-	1/5/0/0
比 较 例 2	1.5/1.5	合 成 例 1	1.3	0.3	-	0.5/0.5	-	0.6	1/30/2/3 (粘合粘结剂的含量: 8.3 wt%)
比 较 例 3	1.5/1.5	合 成 例 1	0.65	0.3	-	-	-	-	1/30/2/3 (粘合粘结剂的含量: 8.3 wt%)
比 较 例 4	1.5/1.5	PVP	0.3	0.15	-	0.5/0.5	-	0.6	1/31/4/4 (粘合粘结剂的含量: 10 wt%)
比 较 例 5	1.5/1.5	合 成 例 1	0.65	0.3	-	0.5/0.5	-	0.15	1/30/2/3 (粘合粘结剂的含量: 8.3 wt%)
比 较 例 6	1.5/1.5	合 成 例 1	0.65	0.4	-	-	-	-	1/0/10/0

[0220] 评估例

[0221] 评估例1:室温循环寿命特点的评估

[0222] 锂二次电池单电池的制造

[0223] 通过如下制造3000mAh电池单电池:使用 LiCoO_2 作为正电极和人造石墨作为负电极并且用根据本发明的示例实施方式的隔板将它们缠绕,并且然后,将所缠绕的产品装在铝袋中,注入包括1.2mol的 LiPF_6 并且具有2:1:7的EC/PC/PP的组成的电解质溶液,并且脱气和密封袋。将所制造的电池单电池在70℃下压缩5分钟,以使电极与隔板粘结。

[0224] 在25℃在恒定电流/恒定电压(CC/CV)的条件下,以1.0C倍率将根据实施例1和比较例1的电池单电池充电至4.4V,以0.1C倍率截止,并且然后,以1.0C倍率放电至3.0V。

[0225] 将作为1个循环的充电和放电进行200个循环。在200个循环之后,评估单电池的容量保持率,并且结果显示在表2和图6中。

[0226] [表2]

[0227]	容量保持率(%)
实施例1	90.9
比较例1	90.4
比较例5	0

[0228] 图6为显示为各个锂二次电池单电池测量两次的室温循环寿命特点的图。

[0229] 参见图6和表2,根据示例实施方式的隔板包括具有核-壳结构的粘合粘结剂,但是比未包括粘合粘结剂的比较例1展示了同样卓越的或更卓越的循环寿命特点。

[0230] 一般而言,当包括具有核-壳结构的粘合粘结剂时,在制造工艺期间或暴露于高温期间粘合粘结剂可转化,并且阻挡微孔隔板的孔,并且因此使空气透过率和/或锂离子转移能力恶化,但是本发明包括根据示例实施方式的(甲基)丙烯酸共聚物并且因此改善了空气透过率和/或锂离子转移能力的劣化,并且实现了卓越的循环寿命特点。

[0231] 具体而言,当粘合粘结剂具有小于200nm的平均粒径(比较例5)时,粘合粘结剂的转化(膨胀、挤压、压缩)和所造成的涂层的孔的阻挡很快加速,并且因此使锂离子转移能力急剧劣化,使得电池电阻急速增加并且使循环寿命特点大大劣化。

[0232] 换句话说,根据本发明的实施方式的隔板包括具有适当的粒径的粘合粘结剂以及(甲基)丙烯酸共聚物,并且因此确保了适当的电极/隔板结合力,以及防止空气透过率和/或锂离子转移能力的劣化。

[0233] 评估例2:弯曲力的评估

[0234] 通过使用UTM进行三点弯曲力评估而评估电极和隔板之间的粘合性,。具体地,将电池单电池在长度方向上固定至下夹具,并且然后,以100mm/min挤压,以测量用于使单电池变形的最大力。弯曲力越高,电极和隔板之间的粘合强度越高。在完成初始一个循环之后,在单电池在3.0V放电的阶段进行评估,并且结果显示在表3中。

[0235] [表3]

[0236]	弯曲力(N)
实施例1	281
实施例2	326
实施例3	297
实施例4	376
实施例5	206
实施例6	268
比较例3	NG
比较例6	NG

[0237] 参见表3,根据实施例的包括粘合粘结剂的隔板展示了卓越的弯曲力,但是未包括粘合粘结剂的隔板(比较例3和6)对电极没有粘合性,并且因此无法针对弯曲力测量,其中包括未包括粘合粘结剂的隔板的单电池在充电/放电期间具有难以通过外部材料(铝袋)保持电池形状的问题,并且因此扭曲,由于电极的界面之间不均匀的距离而加速副产物,比如

锂沉淀等的形成,并且具有电池厚度的急剧增加。

[0238] 评估例3:热箱测试

[0239] 通过如下进行热箱测试:将单电池放入安装了安全性设备的腔室中,并且将它们固定在其中,以测量表面温度和电压,并且然后,在腔室温度增加的同时,测量电压形式。本文,当隔板收缩时,可发生电压降,并且严重地,可发生燃烧和爆炸。当腔室温度达到目标温度时,使单电池静置1小时,并且然后,当不发生燃烧/爆炸时,评估为合格的热箱测试,但是当发生燃烧/爆炸时,评估为失败的热箱测试。

[0240] 150℃热箱测试结果显示在图7和图8中。

[0241] 图7为显示分析根据比较例1的锂二次电池单电池的OCV下降现象的结果的图并且图8为显示分析根据实施例3的锂二次电池单电池的OCV下降现象的结果的图。

[0242] 参见图7和图8,与比较例1的单电池相比,实施例3的锂二次电池单电池明显抑制了OCV下降现象,并且原因是因为抑制了在高温下的隔板收缩,使得微短路面积最小。

[0243] 评估例4:热收缩率的评估

[0244] 通过如下获得150℃热收缩率:将用于锂二次电池的隔板切割成10cm x 10cm的尺寸以制备样品,在样品的表面上,绘制具有8cm x 8cm的尺寸的四边形,将样品插入纸或氧化铝粉末之间,使它们在150℃下放置在炉中60分钟,并且在水平/竖直方向上测量收缩长度。

[0245] 在放置1小时并且从中取出之后,测量所绘制的矩形的边,以获得样品的收缩长度,并且然后,用于计算在各个竖直方向(MD)和水平方向(TD)上的各个收缩率,并且结果显示在表4中。

[0246] 图9为用于比较在150℃下的评估收缩率的结果的样品照片。

[0247] (表4)

[0248]		150℃ MD/TD
	实施例 1	5/5
	实施例 2	2/2
	实施例 3	2/2
	实施例 4	5/5
	实施例 5	4/4
	实施例 6	3/2
	比较例 1	50/50
	比较例 2	50/50
	比较例 4	15/17

[0249] 参见图9,根据实施例的隔板未展示收缩,但是根据比较例的隔板展示了收缩。

[0250] 具体地,参见表4,根据实施例的隔板展示了小于或等于5%的热收缩率,但是根据比较例的隔板展示了大于或等于10%和多达50%的热收缩率。

[0251] 例如,根据比较例2的包括具有1.0μm的平均粒径的无机颗粒的隔板具有低的涂层堆积密度和与颗粒的接触面积相比减少的颗粒之中的接触面积,并且因此展示了劣化的耐热粘结剂和无机颗粒之间的结合力并且结果大大劣化了耐热性。

[0252] 总结,根据实施例的隔板包括耐热粘结剂,其包括包含具体的结构单元的(甲基)丙烯酸共聚物、无机颗粒和粘合粘结剂,并且因此展示了卓越的对基板的粘合强度和/或耐热性和在150℃下小于10%的收缩率,并且因此,实现了卓越的耐热性和粘合性特点。

[0253] 尽管已经结合目前视为实际的示例实施方式描述了本发明,但是应当理解本发明不限于所公开的实施方式。相反,其旨在覆盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修饰和等效布置。

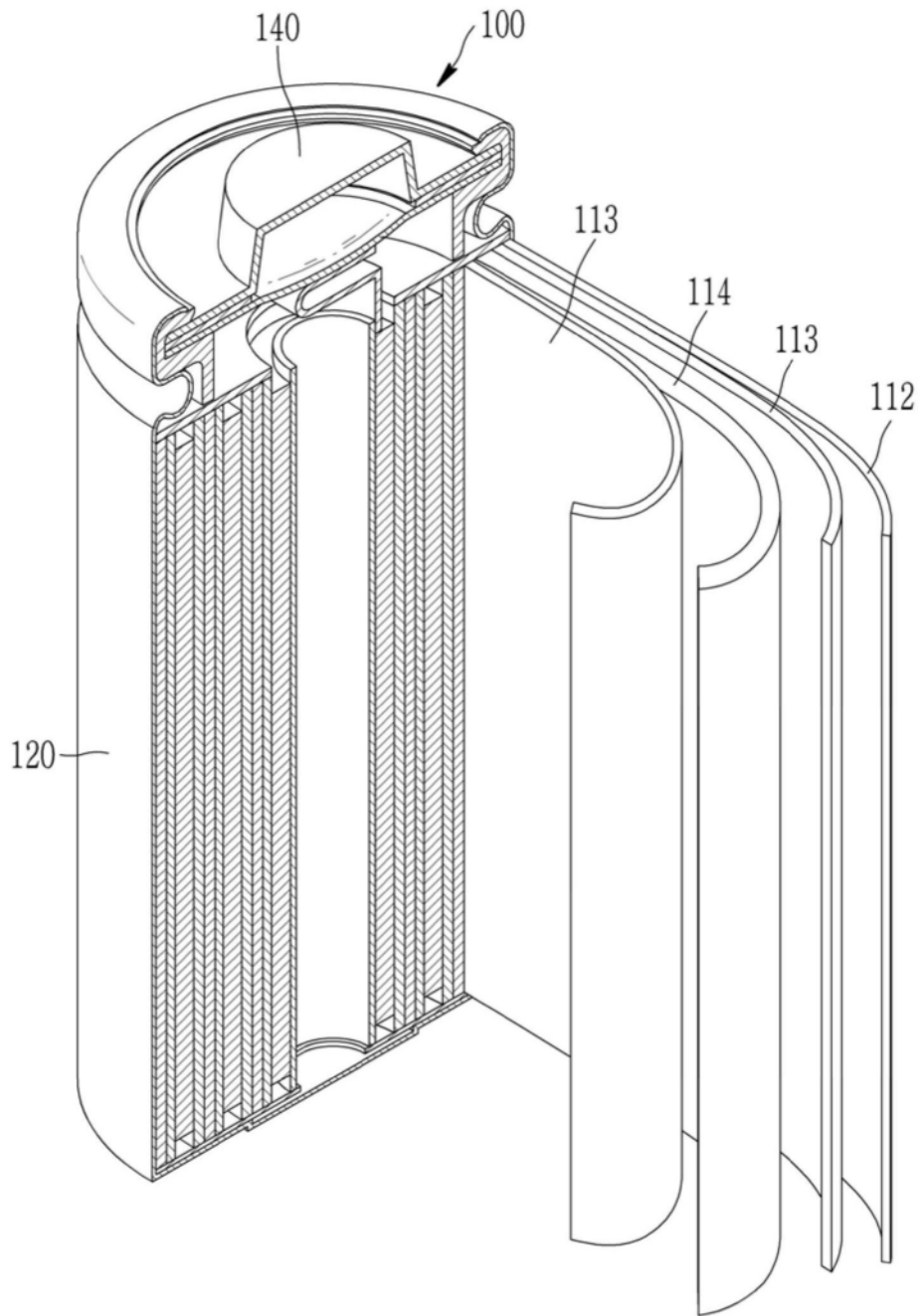


图1

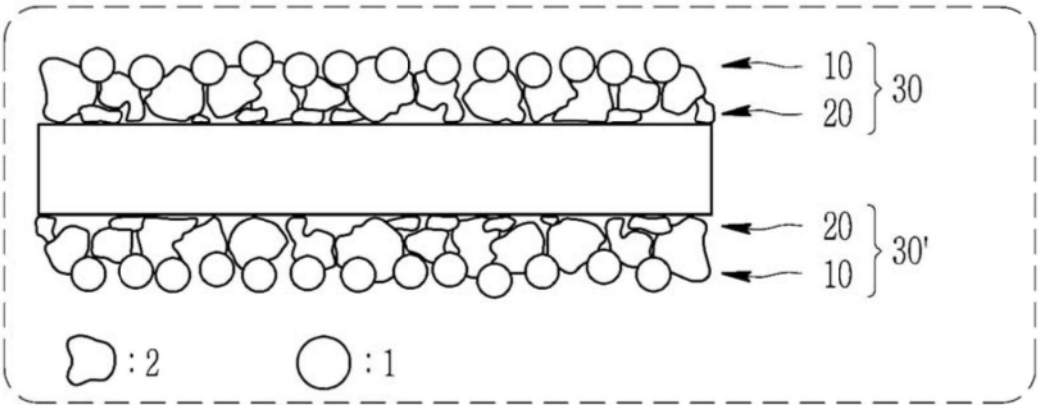


图2

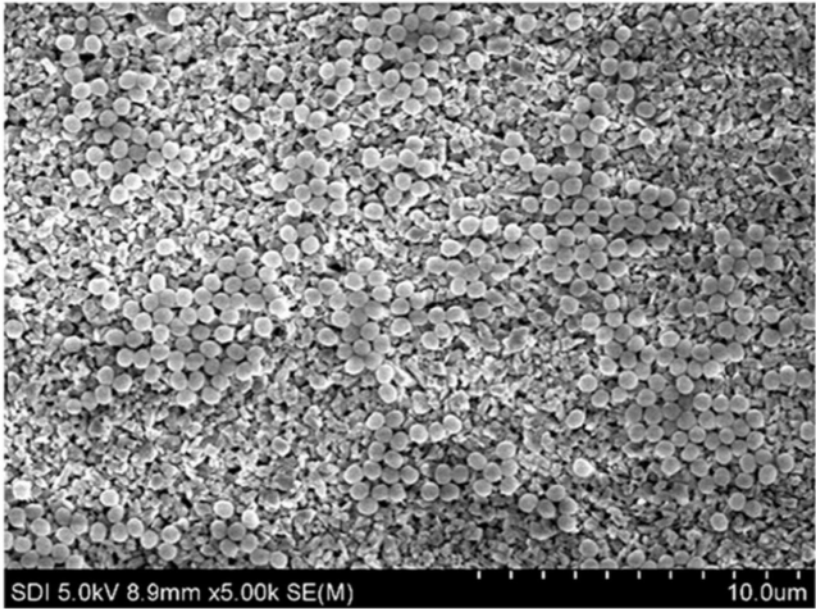


图3

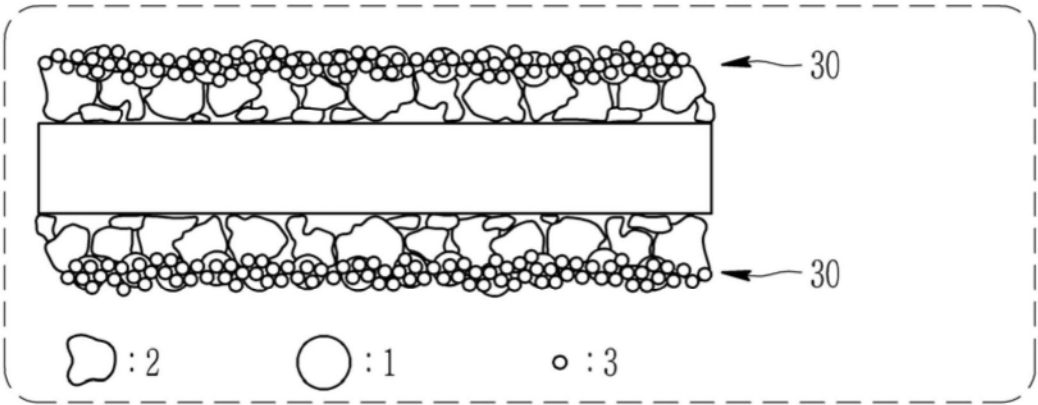


图4

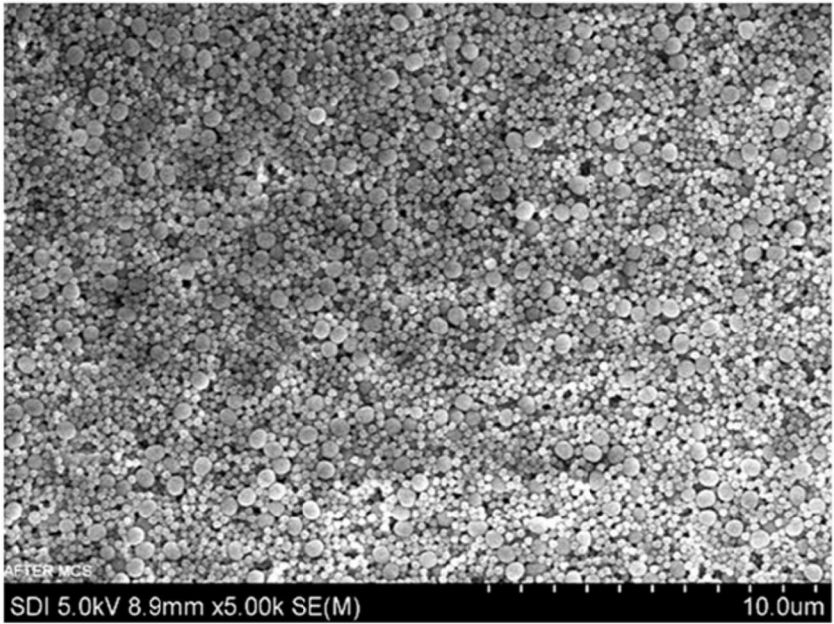


图5

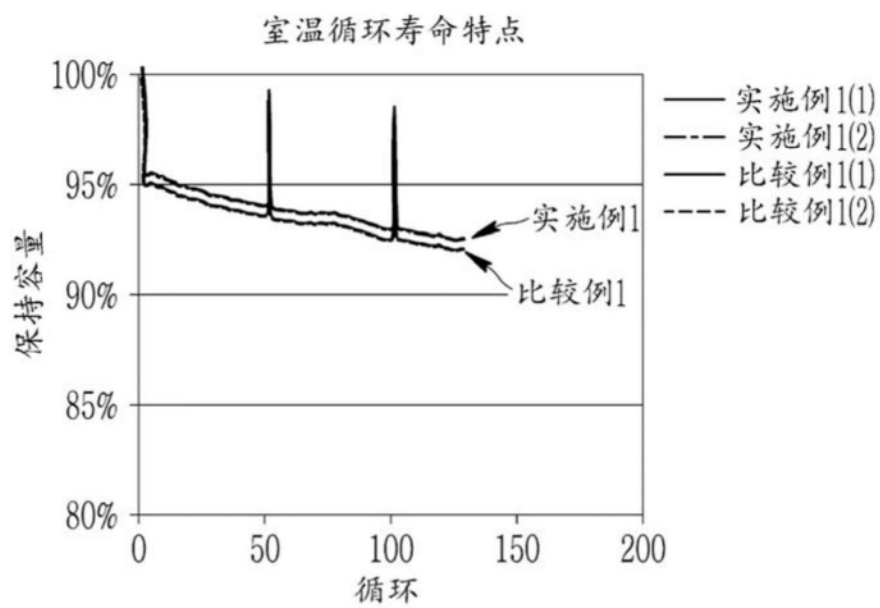


图6

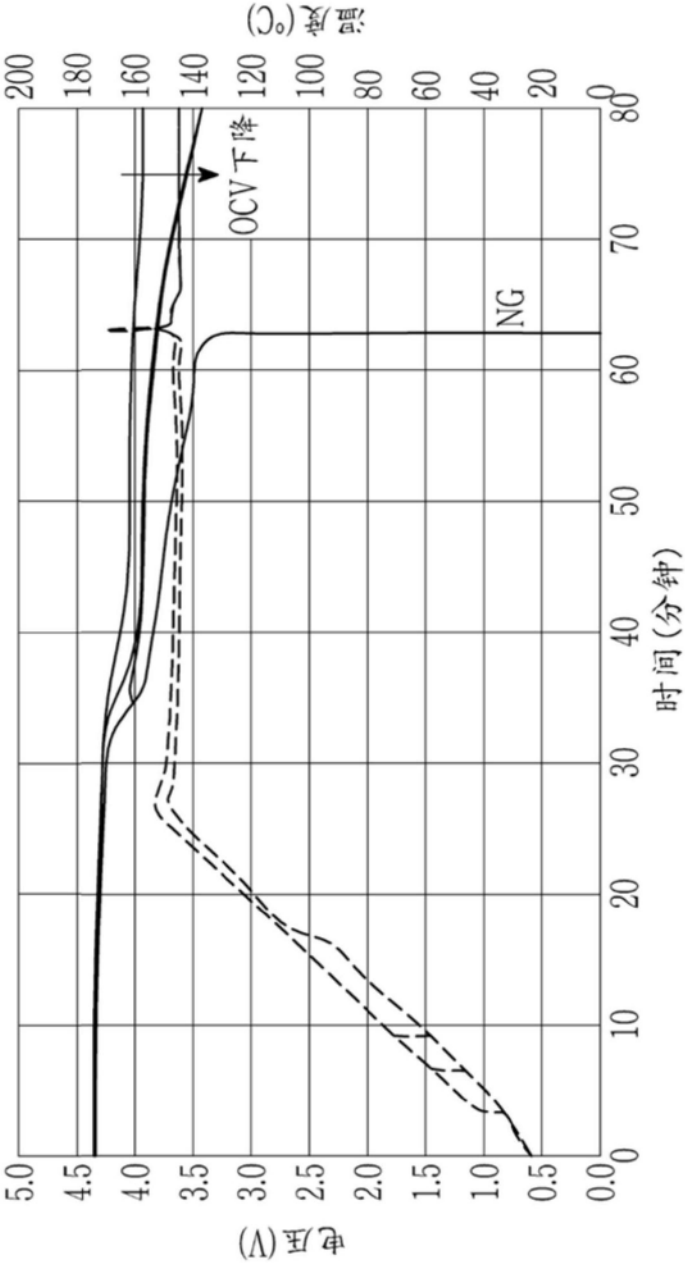


图7

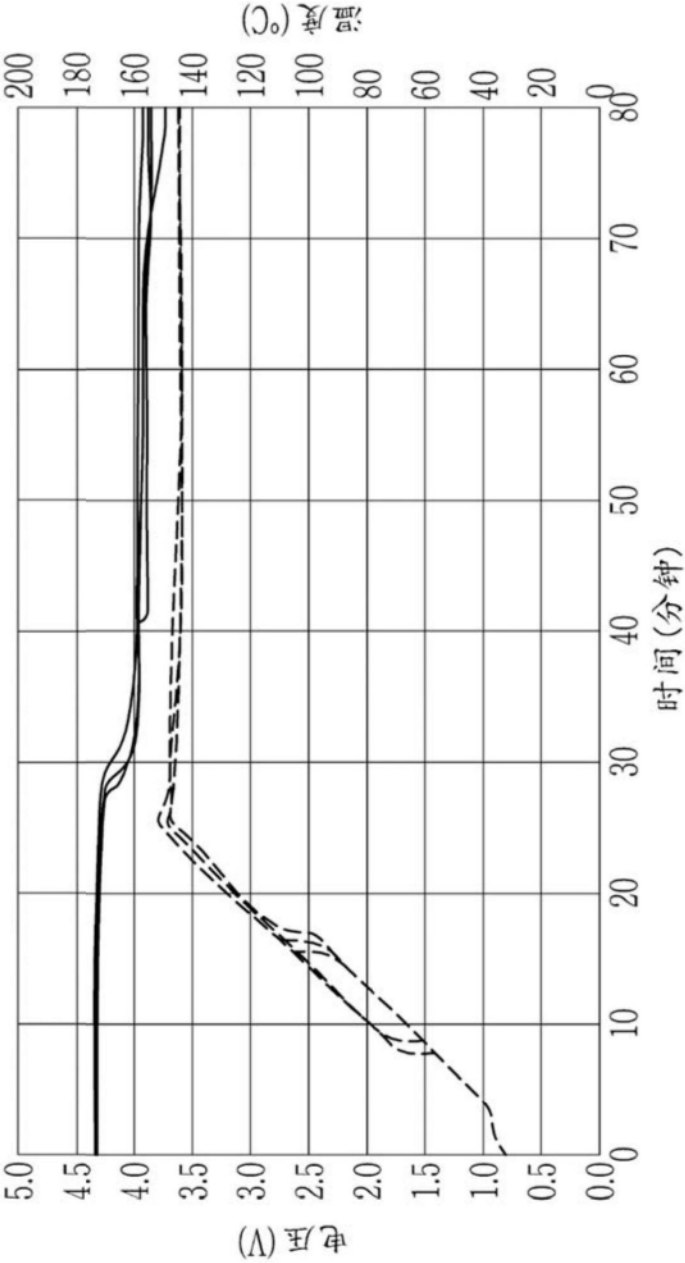
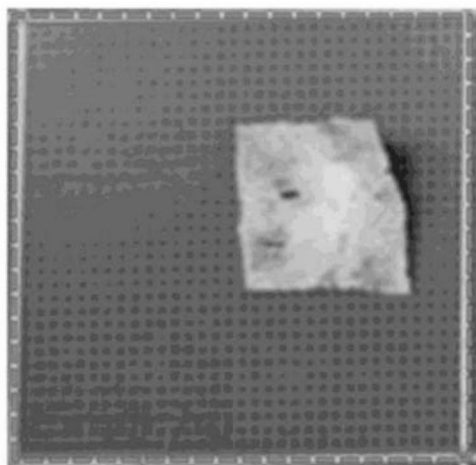


图8

比较例1



实施例3

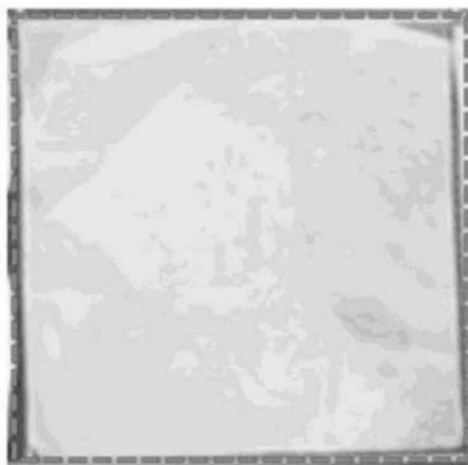


图9