



(10) 授权公告号 CN 111615761 B

(45) 授权公告日 2022.10.28

(21) 申请号 201980008705.9

(22) 申请日 2019.09.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111615761 A

(43) 申请公布日 2020.09.01

(30) 优先权数据
10-2018-0109238 2018.09.12 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.07.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2019/011947 2019.09.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/055218 KO 2020.03.19

(73) 专利权人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李娥英 李柱成 裴元植 柳飞悟

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/491 (2021.01)

H01M 50/489 (2021.01)

H01G 11/52 (2013.01)

审查员 温晓宁

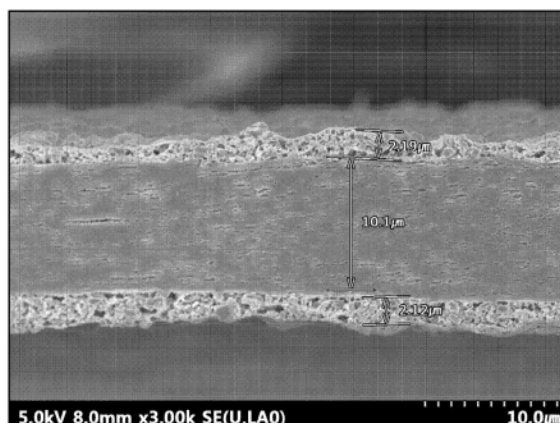
权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

电化学装置用隔膜及其制造方法

(57) 摘要

公开了一种电化学装置用隔膜和包含所述隔膜的电化学装置,所述电化学装置用隔膜包含:具有多个孔的多孔基材;以及多孔涂层,其位于所述多孔基材的至少一个表面上,并且包含多个无机粒子和位于所述无机粒子的整个或部分表面上以将所述无机粒子连接并固定的粘合剂聚合物,其中所述粘合剂聚合物包含第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物,所述第一粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)(PVdF-HFP),并且所述第二粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-四氟乙烯)(PVdF-TFE),所述第一粘合剂聚合物的电解液含浸率为80%-165%,并且所述第二粘合剂聚合物的电解液含浸率为20%-40%。



1. 一种电化学装置用隔膜, 所述隔膜包含: 具有多个孔的多孔聚合物基材; 和
多孔涂层, 位于所述多孔聚合物基材的至少一个表面上, 并且包含多个无机粒子和位于所述无机粒子的整个或部分表面上以将所述无机粒子彼此连接并固定的粘合剂聚合物, 其中所述粘合剂聚合物包含第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物,

所述第一粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯), 并且所述第二粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-四氟乙烯),

所述第一粘合剂聚合物的电解液含浸率为80%-130%, 并且

所述第二粘合剂聚合物的电解液含浸率为20%-40%,

所述电解液含浸率以如下方式测量:

通过使用非溶剂将其中溶解有各粘合剂聚合物的溶液进行浸渍相分离来获得膜;

将所述膜切成圆形膜, 所述圆形膜的直径为1.8cm, 面积为 2.54cm^2 , 厚度为 $16\mu\text{m}$, 厚度的偏差为 -0.5 至 $+0.5\mu\text{m}$, 然后称重;

将圆形粘合剂聚合物膜引入其中溶解有 1.0M LiPF_6 的以体积比计碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯=1/1或碳酸亚乙酯/碳酸亚丙酯=1/1的混合电解液中, 并在24小时后从其中移出;

使粘合剂聚合物膜在垂直竖立状态下静置1分钟以除去膜表面上的液滴;

将浸渍有所述混合电解液的所得膜称重;

整个试验在充满氩气的手套箱中在水含量小于 1.0ppm 的条件下进行;

由下式计算以%计的所述电解液含浸率: $[(\text{含浸后的膜重量}-\text{含浸前的膜重量})/(\text{含浸前的膜重量})] \times 100$ 。

2. 根据权利要求1所述的电化学装置用隔膜, 其中所述第一粘合剂聚合物的熔点为 $130-135^\circ\text{C}$, 并且所述第二粘合剂聚合物的熔点为 $135-140^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的电化学装置用隔膜, 其中所述第一粘合剂聚合物的粘度为 $50-70\text{cp}$,

所述第二粘合剂聚合物的粘度为 $600-800\text{cp}$, 并且

所述粘度是由含有35重量份的所述第一粘合剂聚合物或所述第二粘合剂聚合物、65重量份的平均粒径 D_{50} 为 500nm 的 Al_2O_3 和400重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮的浆料在 $100/\text{s}$ 的剪切速度下测定的粘度值。

4. 根据权利要求1所述的电化学装置用隔膜, 其中所述第一粘合剂聚合物的电解液含浸率为 $90\%-130\%$, 并且

所述第二粘合剂聚合物的电解液含浸率为 $25\%-35\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的电化学装置用隔膜, 其中所述第一粘合剂聚合物对所述第二粘合剂聚合物的重量比为 $50:50-85:15$ 。

6. 根据权利要求1所述的电化学装置用隔膜, 其中所述多孔涂层的表面包含多个结点, 所述结点包含所述无机粒子和覆盖所述无机粒子的至少一部分表面的所述粘合剂聚合物; 以及由所述结点的所述粘合剂聚合物以线样形状形成的至少一根丝, 并且所述丝包含从所述结点延长并将所述结点与另一个结点连接的结点连接部分。

7. 根据权利要求6所述的电化学装置用隔膜, 其中在所述多孔涂层的内部, 包含所述无机粒子和覆盖所述无机粒子的至少一部分表面的所述粘合剂聚合物的所述多个结点在彼此紧密接触的同时形成间隙体积, 并且由转化为空的空间的所述间隙体积形成的孔的尺寸

全部小于所述无机粒子的直径。

8. 一种电化学装置用隔膜的制造方法,所述制造方法包括以下步骤:

(S1) 准备包含溶剂、无机粒子和粘合剂聚合物的多孔涂层用浆料,其中所述粘合剂聚合物包含第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物;

(S2) 将所述多孔涂层用浆料施加到多孔聚合物基材的至少一个表面上;以及

(S3) 将步骤(S2)的所得产物浸入包含非溶剂的凝固液中,

其中所述第一粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯),并且所述第二粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-四氟乙烯),

所述第一粘合剂聚合物的电解液含浸率为80%-130%,

所述第二粘合剂聚合物的电解液含浸率为20%-40%,并且

所述多孔涂层用浆料在100/s的剪切速度下测定的粘度值为100-400cp,

所述电解液含浸率以如下方式测量:

通过使用非溶剂将其中溶解有各粘合剂聚合物的溶液进行浸渍相分离来获得膜;

将所述膜切成圆形膜,所述圆形膜的直径为1.8cm,面积为2.54cm²,厚度为16μm,厚度的偏差为-0.5至+0.5μm,然后称重;

将圆形粘合剂聚合物膜引入其中溶解有1.0M LiPF₆的以体积比计碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯=1/1或碳酸亚乙酯/碳酸亚丙酯=1/1的混合电解液中,并在24小时后从其中移出;

使粘合剂聚合物膜在垂直竖立状态下静置1分钟以除去膜表面上的液滴;

将浸渍有所述混合电解液的所得膜称重;

整个试验在充满氩气的手套箱中在水含量小于1.0ppm的条件下进行;

由下式计算以%计的所述电解液含浸率: [(含浸后的膜重量-含浸前的膜重量)/(含浸前的膜重量)] × 100。

9. 根据权利要求8所述的电化学装置用隔膜的制造方法,其中所述第一粘合剂聚合物的熔点为130-135℃,并且所述第二粘合剂聚合物的熔点为135-140℃。

10. 根据权利要求8所述的电化学装置用隔膜的制造方法,其中所述第一粘合剂聚合物的粘度为50-70cp,

所述第二粘合剂聚合物的粘度为600-800cp,并且

所述粘度是由含有35重量份的所述第一粘合剂聚合物或所述第二粘合剂聚合物、65重量份的平均粒径D₅₀为500nm的Al₂O₃和400重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮的浆料在100/s的剪切速度下测定的粘度值。

11. 根据权利要求8所述的电化学装置用隔膜的制造方法,其中所述第一粘合剂聚合物的电解液含浸率为90%-130%,并且

所述第二粘合剂聚合物的电解液含浸率为25%-35%。

12. 根据权利要求8所述的电化学装置用隔膜的制造方法,其中所述第一粘合剂聚合物对所述第二粘合剂聚合物的重量比为50:50-85:15。

13. 一种电化学装置,所述电化学装置包含正极、负极和插入在所述正极与所述负极之间的隔膜,其中所述隔膜是根据权利要求1至7中任一项所述的电化学装置用隔膜。

14. 根据权利要求13所述的电化学装置,其中所述电化学装置是二次电池。

电化学装置用隔膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开内容涉及一种具有改善的对电极的粘附力的电化学装置用隔膜,及其制造方法。特别地,本公开内容涉及一种电化学装置用隔膜及其制造方法,所述隔膜显示出改善的对电极的粘附力和对多孔基材的粘附力并且满足电化学装置用隔膜所需的电阻和透气度。

[0002] 本申请要求于2018年9月12日在韩国提交的韩国专利申请第10-2018-0109238号的优先权,所述专利申请的公开内容通过引用并入本文。

背景技术

[0003] 近来,在电化学装置领域中,特别是在确保安全性方面已经对电化学装置给予了大的关注。特别地,例如锂二次电池的二次电池具有包含正极、负极和隔膜的电极组件。这样的电极组件可以具有其中隔膜插入在正极与负极之间的结构。

[0004] 锂二次电池用隔膜采取多孔纺织布或无纺布的形式,或者在薄膜或膜的情况下是具有通过干法或湿法形成的孔的多孔隔膜。然而,这样的多孔隔膜使用粘合剂将其与电极粘合,其中所述粘合剂不仅涂布在多孔聚合物基材的表面上,而且渗入到多孔聚合物基材的孔中,因此引起隔膜作为离子通道的功能劣化的问题。

[0005] 更特别地,堆叠式锂二次电池或堆叠折叠式锂二次电池易于制造,具有可以有效利用空间的结构,并且能够使电极活性材料的含量最大化以实现高度集成的电池。

[0006] 特别地,使用粘合剂以使隔膜与电极以堆叠折叠式结构粘合,并且为此目的优选 T_m 为140℃以下的粘合剂。当涂布隔膜时,使用通过相分离在涂布的粘合剂中形成孔的方法。然而,当相分离显示出过高的动力学时,存在的问题是,大部分粘合剂在涂层上形成大孔,并且基材与涂层之间的粘附性低。另一方面,当相分离显示出过低动力学时,存在的问题是,大部分粘合剂在涂层的底表面处以具有小孔或不具有多孔结构的方式形成并且不形成与电极的粘附层。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本公开内容旨在解决相关技术的问题,因此,本公开内容旨在提供一种电化学装置用隔膜及其制造方法,所述隔膜显示出改善的对多孔基材的粘附力并且满足电化学装置用隔膜所需的电阻和透气度。

[0009] 本公开内容还旨在提供一种锂二次电池,包含具有改善的对电极的粘附力的隔膜。

[0010] 技术方案

[0011] 在本公开内容的一个方面,提供了一种如以下实施方式中任一项所定义的电化学装置用隔膜。

[0012] 根据本公开内容的第一实施方式,提供了一种电化学装置用隔膜,所述隔膜包含:

[0013] 具有多个孔的多孔基材;和

[0014] 多孔涂层,位于所述多孔基材的至少一个表面上,并且包含多个无机粒子和位于所述无机粒子的整个或部分表面上以将所述无机粒子彼此连接并固定的粘合剂聚合物,

[0015] 其中所述粘合剂聚合物包含第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物,

[0016] 所述第一粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)(PVdF-HFP),并且所述第二粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-四氟乙烯)(PVdF-TFE),

[0017] 所述第一粘合剂聚合物的电解液含浸率为80%-165%,并且

[0018] 所述第二粘合剂聚合物的电解液含浸率为20%-40%。

[0019] 根据本公开内容的第二实施方式,提供了如在第一实施方式中所定义的电化学装置用隔膜,其中所述第一粘合剂聚合物可具有130-135℃的熔点,并且所述第二粘合剂聚合物可具有135-140℃的熔点。

[0020] 根据本公开内容的第三实施方式,提供了如在第一或第二实施方式中所定义的电化学装置用隔膜,其中所述第一粘合剂聚合物可具有50-70cp的粘度,

[0021] 所述第二粘合剂聚合物可具有600-800cp的粘度,并且

[0022] 所述粘度可以是由含有35重量份的第一粘合剂聚合物或第二粘合剂聚合物、65重量份的平均粒径(D_{50})为500nm的 Al_2O_3 和400重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的浆料在100/s的剪切速度下测定的粘度值。

[0023] 根据本公开内容的第四实施方式,提供了如第一至第三实施方式中任一项所定义的电化学装置用隔膜,其中所述第一粘合剂聚合物可以具有90%-130%的电解液含浸率,并且

[0024] 所述第二粘合剂聚合物可以具有25%-35%的电解液含浸率。

[0025] 根据本公开内容的第五实施方式,提供了如第一至第四实施方式中任一项所定义的电化学装置用隔膜,其中所述第一粘合剂聚合物对所述第二粘合剂聚合物的重量比可以为50:50-85:15。

[0026] 根据本公开内容的第六实施方式,提供了如第一至第五实施方式中任一项所定义的电化学装置用隔膜,其中所述多孔涂层的表面可以包含多个结点,所述结点包含所述无机粒子和覆盖所述无机粒子的至少一部分表面的所述粘合剂聚合物;以及由所述结点的所述粘合剂聚合物以线样形状形成的至少一根丝,并且所述丝可包含从所述结点延长并将所述结点与另一个结点连接的结点连接部分。

[0027] 根据本公开内容的第七实施方式,提供了如第一至第六实施方式中任一项所定义的电化学装置用隔膜,其中在所述多孔涂层的内部,包含所述无机粒子和覆盖所述无机粒子的至少一部分表面的所述粘合剂聚合物的所述多个结点可在彼此紧密接触的同时形成间隙体积,并且由转化为空的空间的所述间隙体积形成的孔的尺寸可以全部小于无机粒子的直径。

[0028] 在本公开内容的另一方面,还提供一种如以下实施方式中任一项所定义的电化学装置用隔膜的制造方法。

[0029] 根据本公开内容的第八实施方式,提供了一种电化学装置用隔膜的制造方法,所述制造方法包括以下步骤:

[0030] (S1) 准备包含溶剂、无机粒子和粘合剂聚合物的多孔涂层用浆料,其中所述粘合

剂聚合物包含第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物；

[0031] (S2) 将所述多孔涂层用浆料施加到多孔基材的至少一个表面上；以及

[0032] (S3) 将步骤(S2)的所得产物浸入包含非溶剂的凝固液中，

[0033] 其中所述第一粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯) (PVdF-HFP)，并且所述第二粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-四氟乙烯) (PVdF-TFE)，

[0034] 所述第一粘合剂聚合物的电解液含浸率为80%-165%，

[0035] 所述第二粘合剂聚合物的电解液含浸率为20%-40%，并且

[0036] 所述多孔涂层用浆料在100/s的剪切速度下测定的粘度值可以为100-400cp。

[0037] 根据本公开内容的第九实施方式，提供了如第八实施方式中所定义的电化学装置用隔膜的制造方法，其中所述第一粘合剂聚合物可以具有130-135℃的熔点，并且所述第二粘合剂聚合物可以具有135-140℃的熔点。

[0038] 根据本公开内容的第十实施方式，提供了如第八或第九实施方式中所定义的电化学装置用隔膜的制造方法，其中所述第一粘合剂聚合物可以具有50-70cp的粘度，

[0039] 所述第二粘合剂聚合物可以具有600-800cp的粘度，并且

[0040] 所述粘度可以是由含有35重量份的第一粘合剂聚合物或第二粘合剂聚合物、65重量份的平均粒径(D_{50})为500nm的 Al_2O_3 和400重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的浆料在100/s的剪切速度下测定的粘度值。

[0041] 根据本公开内容的第十一实施方式，提供了如第八至第十实施方式中任一项所定义的电化学装置用隔膜的制造方法，其中所述第一粘合剂聚合物可以具有90%-130%的电解液含浸率，并且

[0042] 所述第二粘合剂聚合物可具有25%-35%的电解液含浸率。

[0043] 根据本公开内容的第十二实施方式，提供了如第八至第十一实施方式中任一项所定义的电化学装置用隔膜的制造方法，其中所述第一粘合剂聚合物对所述第二粘合剂聚合物的重量比可以为50:50-85:15。

[0044] 在本公开内容的又一方面，提供了一种如以下实施方式中任一项所定义的电化学装置。

[0045] 根据本公开内容的第十三实施方式，提供了一种电化学装置，包含正极、负极和插入在所述正极与所述负极之间的隔膜，其中所述隔膜可以是如第一至第七实施方式中任一项所定义的电化学装置用隔膜。

[0046] 根据本公开内容的第十四实施方式，提供了如第十三实施方式中所定义的电化学装置，所述电化学装置为二次电池。

[0047] 有益效果

[0048] 根据本公开内容的一个实施方式，作为具有彼此不同的特定电解液含浸率范围的两种不同类型的粘合剂聚合物的组合，PVdF-HFP与PVdF-TFE的组合被用于多孔涂层。因此，两种类型的粘合剂聚合物的优点实现了协同效果，由此可以提供电化学装置用隔膜及其制造方法，所述隔膜具有改善的对电极的粘附力和对多孔基材的粘附力，并且满足电化学装置用隔膜所需的低电阻和高透气度。

附图说明

[0049] 附图示出了本公开内容的优选实施方式,并且附图与前述公开内容一起用于提供对本公开内容的技术特征的进一步理解,因此,本公开内容不被解释为限于附图。

[0050] 图1是示出根据实施例1的隔膜的横截面的电子显微镜图像。

[0051] 图2是示出根据比较例1的隔膜的横截面的电子显微镜图像。

具体实施方式

[0052] 在下文中,将参考附图详细描述本公开内容的优选实施方式。在描述之前,应该理解的是,本说明书和所附权利要求书中使用的术语不应被解释为限于一般含义和词典含义,而应基于允许本发明人适当地定义术语以进行最佳解释的原则基于对应于本公开内容的技术方面的含义和概念来解释。因此,本文提出的描述仅是仅用于说明目的的优选实例,而无意于限制本公开内容的范围,因此应当理解,在不脱离本公开内容的范围的情况下,可以对其做出其它等价体和变体。

[0053] 在本公开内容的一个方面,提供了一种电化学装置用隔膜,所述隔膜包含:

[0054] 具有多个孔的多孔基材;和

[0055] 多孔涂层,位于所述多孔基材的至少一个表面上,并且包含多个无机粒子和位于所述无机粒子的整个或部分表面上以将所述无机粒子彼此连接并固定的粘合剂聚合物,

[0056] 其中所述粘合剂聚合物包含第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物,

[0057] 所述第一粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)(PVdF-HFP),并且所述第二粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-四氟乙烯)(PVdF-TFE),

[0058] 所述第一粘合剂聚合物的电解液含浸率为80%-165%,并且

[0059] 所述第二粘合剂聚合物的电解液含浸率为20%-40%。

[0060] 用于根据本公开内容的隔膜的多孔聚合物基材可以是通常用于电化学装置的任何平面多孔聚合物基材,并且其特定实例包括由各种聚合物形成的多孔膜或无纺布。例如,可以使用用作电化学装置、特别是锂二次电池用的隔膜的聚烯烃类多孔膜或由聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维形成的无纺布,并且可以根据目的多样地选择其材料和类型。例如,所述聚烯烃类多孔膜可以由选自以下组成的组中的任一种聚烯烃类聚合物形成:聚乙烯,例如高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯和超高分子量聚乙烯;聚丙烯;聚丁烯;和聚戊烯,或含有其中至少两种的聚合物共混物。另外,所述无纺布可以由聚烯烃类聚合物或与聚烯烃类聚合物相比具有更高耐热性的聚合物制成。

[0061] 所述多孔聚合物基材可以具有1-30 μm 的厚度。例如,所述多孔聚合物基材可以具有1-20 μm 或5-20 μm 的厚度。当多孔聚合物基材的厚度小于1 μm 时,难以保持物理性质。当多孔聚合物基材的厚度大于30 μm 时,电池电阻可能会增加。

[0062] 所述多孔聚合物基材可以具有30%-75%的孔隙率。例如,所述多孔聚合物基材可以具有35%-65%的孔隙率。当孔隙率满足上述范围时,可以防止电池电阻的增加并保持多孔聚合物基材的机械性质。

[0063] 所述多孔聚合物基材可具有0.01-5.0 μm 的孔尺寸。例如,多孔聚合物基材可具有0.1-1.0 μm 的孔尺寸。当孔尺寸满足上述范围时,可以防止因孔结构堵塞而引起的电池电阻的增加并且在通常的锂二次电池中保持自放电特性。

[0064] 聚偏二氟乙烯 (PVdF) 均聚物包含源自亚乙烯基的重复单元 ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$), 且没有源自共聚单体的重复单元, 由此具有规则的结合结构和相对高的结晶度。因此, 它具有对有机溶剂的溶解度低和电解液含浸率低的缺点。

[0065] 克服这些缺点的方法之一是共聚。

[0066] 通过将源自其它共聚单体的重复单元引入 PVdF 均聚物而获得的 PVdF 共聚物包含与 PVdF 均聚物相比结合结构不规则的部分, 并且具有降低的结晶度。结果, PVdF 共聚物可以具有相对增加的电解液含浸率。

[0067] 特别地, PVdF 共聚物的电解液含浸率可能受到引入 PVdF 均聚物中的源自共聚单体的重复单元的结构、含量和官能团特性的影响。

[0068] 根据本公开内容, 所述粘合剂聚合物包含含有第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物的混合物, 其中第一粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯) (PVdF-HFP), 并且第二粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-四氟乙烯) (PVdF-TFE)。

[0069] PVdF-HFP 和 PVdF-TFE 具有分别包含引入 PVdF 均聚物中的源自 HFP 和 TFE 的重复单元的结构。在本文中, HFP 的碳原子比 TFE 多一个并且其 $-\text{CF}_3$ 基团起分支的作用, 从而 PVdF-HFP 的结晶度可低于 PVdF-TFE。

[0070] 但是, 即使对于多孔涂层使用仅电解液含浸率高于 PVdF 均聚物的两种类型的粘合剂聚合物, 或者将 PVdF-HFP 与 PVdF-TFE 组合使用时, 也无法改善隔膜所需的所有特性。

[0071] 根据本公开内容, 仅当使用电解液含浸率为 80%-165% 的 PVdF-HFP 作为第一粘合剂聚合物以及电解液含浸率为 20%-40% 的 PVdF-TFE 作为第二粘合剂聚合物时, 才可以实现隔膜的所有特性的改善, 包括电阻特性、透气度特性、对基材的粘附力、对电极的粘附力以及致密填充的涂层结构。这将在下文中更详细地说明。

[0072] 第一粘合剂聚合物 PVdF-HFP 的电解液含浸率为 80%-165%。根据本公开内容的一个实施方式, 第一粘合剂聚合物的电解液含浸率可以为 90%-130%、100%-120%、105%-120% 或 105%-115%。当第一粘合剂聚合物满足电解液含浸率的上述范围时, 可以在粘合剂内部输送电解液以改善粘合剂与电解液之间的亲和性, 从而提供具有改善特性的电池。

[0073] 另外, 第二粘合剂聚合物 PVdF-TFE 的电解液含浸率为 20%-40%。根据本公开内容的一个实施方式, 第二粘合剂聚合物的电解液含浸率可为 25%-35%、28%-35% 或 28%-33%。当第二粘合剂聚合物满足电解液含浸率的上述范围时, 由于电解液未被吸收, 粘合剂聚合物溶胀较少, 由此可以防止由粘合剂聚合物引起的多孔聚合物基材的孔堵塞并保持多孔结构。结果, 可以提供低电阻和改善的电池输出。

[0074] 根据本公开内容的一个实施方式, 两种类型的粘合剂聚合物各自具有不同的特定电解液含浸率范围, 即, 作为第一粘合剂聚合物的电解液含浸率为 80%-165% 的聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯) (PVdF-HFP) 和作为第二粘合剂聚合物的电解液含浸率为 20%-40% 的聚(偏二氟乙烯-共-四氟乙烯) (PVdF-TFE) 组合用作粘合剂聚合物。由此, 各类型的粘合剂聚合物的优点实现协同效果。因此, 可以提供一种电化学装置用隔膜, 所述隔膜具有改善的对电极的粘附力和对多孔基材的粘附力, 并且满足电化学装置用隔膜所需的低电阻、优异的透气度和致密填充的涂层结构。

[0075] 另外, 作为第一粘合剂聚合物的 PVdF-HFP 在其聚合物链中具有 $-\text{CF}_3$ 分支, 由此不仅与不具有源自共聚单体的重复单元的 PVdF 均聚物相比, 而且与不具有这样的分支的第二

粘合剂聚合物PVdF-TFE相比,均显示出相对低的结晶度。因此,PVdF-HFP促进电解液的含浸和非溶剂(例如水)向聚合物链中的渗透。由此,当作为第一粘合剂聚合物的PVdF-HFP以溶液状态与非溶剂接触时,其可以显示出显著高的相分离速度。结果,当通过在溶剂中分散作为第一粘合剂聚合物的PVdF-HFP和作为第二粘合剂聚合物的PVdF-TFE并在其中分散无机粒子而准备的用于形成多孔涂层的浆料被涂布在多孔聚合物基材上,然后将所得产物浸入非溶剂中时,包含在浆料中的作为第一粘合剂聚合物的PVdF-HFP相比于PVdF-TFE以显著更高的速度朝着与非溶剂接触的涂层表面移动。最终,作为第一粘合剂聚合物的PVdF-HFP可以以更高的比例(与初始引入时的PVdF-HFP对PVdF-TFE的重量比相比更高含量的PVdF-HFP)存在于多孔涂层的表面部分。相反,与PVdF-HFP不同,作为第二粘合剂聚合物的PVdF-TFE不具有分支,显示出电解液和非溶剂向其聚合物链中的渗透速度显著降低,由此提供了相对更低的相分离速度。因此,PVdF-TFE可以以更高的比例(与初始引入时的PVdF-HFP对PVdF-TFE的重量比相比更高含量的PVdF-TFE)存在于多孔涂层的内部,即多孔聚合物基材与无机粒子之间。

[0076] 当单独使用第一粘合剂聚合物PVdF-HFP作为粘合剂聚合物时,其显示出过高的相分离速度,使得粘合剂聚合物可能在多孔涂层的表面部分富集,从而导致多孔涂层与多孔聚合物基材之间的粘附力显著下降。相反,当单独使用第二粘合剂聚合物PVdF-TFE作为粘合剂聚合物时,其显示出过低的相分离速度,使得粘合剂聚合物可能在多孔涂层的内部富集。在这种情况下,可以改善多孔聚合物基材与无机粒子之间的粘附力,但是可能显著降低对电极的粘附力。

[0077] 根据本公开内容,作为第一粘合剂聚合物的PVdF-HFP和作为第二粘合剂聚合物的PVdF-TFE组合用作粘合剂聚合物,使得PVdF-TFE可有助于改善对基材的粘附力,即多孔聚合物基材与多孔涂层之间的粘附力,并且PVdF-HFP可有助于改善在多孔涂层的表面部分处对电极的粘附力。结果,可以提供对电极的粘附力优异并且对基材的粘附力优异的隔膜。

[0078] 另外,作为第二粘合剂聚合物的PVdF-TFE不吸收电解液,由此粘合剂聚合物溶胀较少,从而防止由粘合剂聚合物引起的多孔聚合物基材的孔堵塞。此外,可以在多孔涂层的内部保持多孔结构,从而提供改善的透气度特性。在多孔涂层的内部保持多孔结构的同时,作为与第二粘合剂聚合物相比具有更高电解液含浸率的第一粘合剂聚合物的PVdF-HFP在多孔涂层的表面上富集。由此,多孔涂层的表面充分吸收电解液,从而促进传导锂离子的电解液朝向粘合剂聚合物的内部和隔膜的多孔聚合物基材传输。以这种方式,可以改善电池特性,降低电阻,并改善对电极的粘附力。可以从下表1确定上述协同效果,该协同效果源自电解液含浸率为80%-165%的PVdF-HFP作为第一粘合剂聚合物和电解液含浸率为20%-40%的PVdF-TFE作为第二粘合剂聚合物的组合使用。

[0079] 在本文中,可以通过适当控制源自HFP的重复单元的含量、源自TFE的重复单元的含量、PVdF-HFP的重均分子量、PVdF-TFE的重均分子量等来改变PVdF-HFP和PVdF-TFE的电解液含浸率。

[0080] 可以如下确定粘合剂聚合物(特别是第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物)的电解液含浸率。

[0081] 首先,通过相分离工序使用粘合剂聚合物制备膜,将其切成圆形膜(直径1.8cm;面积 2.54cm^2 ;厚度 $16\mu\text{m}$ (偏差, -0.5 至 $+0.5\mu\text{m}$)),然后称重。特别是,通过使用非溶剂将其中溶

解有各粘合剂聚合物的溶液进行浸渍相分离来获得所述膜。接下来,将圆形粘合剂聚合物膜引入其中溶解有1.0M锂盐(LiPF_6)的混合电解液($\text{EC}/\text{DEC}=1/1$ 或 $\text{EC}/\text{PC}=1/1$,体积比)中,并在24小时后从其中移出。然后,使粘合剂聚合物膜在垂直竖立状态下静置1分钟以除去膜表面上的液滴。将浸渍有混合电解液的所得膜称重。整个试验在充满氩气的手套箱中在水含量小于1.0ppm的条件下进行。电解液含浸率(%)由下式计算: $[(\text{含浸后的膜重量}-\text{吸收前的膜重量})/(\text{含浸前的膜重量})]\times 100$ 。

[0082] 根据本公开内容的一个实施方式,第一粘合剂聚合物可以具有50-70cp、特别是55-70cp、更特别是55-65cp的粘度。当满足上述粘度范围时,可以有利地加速非溶剂的扩散并提高相分离速度。

[0083] 根据本公开内容的一个实施方式,第一粘合剂聚合物可以具有130-135℃、130-133℃或130-132℃的熔点。当满足上述熔点范围时,可以改善隔膜稳定性,特别是热稳定性。

[0084] 另一方面,所述第二粘合剂聚合物可以具有600-800cp、特别是600-750cp、更特别是650-750cp的粘度。当满足上述粘度范围时,可以有利地减慢相分离并形成均匀的孔。通常,粘度可以起到空间位阻的作用并影响隔膜的淬灭速度(凝固并成膜的速度)。

[0085] 根据本公开内容的一个实施方式,第二粘合剂聚合物可以具有135-140℃、135-138℃或135-137℃的熔点。当满足上述熔点范围时,可以改善隔膜稳定性,特别是热稳定性。

[0086] 在本文中,第一粘合剂聚合物的粘度是指通过使用涂料振摇器(paint shaker)在室温下将35重量份的第一粘合剂聚合物、65重量份的平均粒径(D_{50})为500nm的 Al_2O_3 和400重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)混合约90分钟以上来获得浆料,并且在100/s的剪切速度下测量所得浆料的粘度而测定的粘度值。另外,第二粘合剂聚合物的粘度是指通过使用涂料振摇器在室温下将35重量份的第二粘合剂聚合物、65重量份的平均粒径(D_{50})为500nm的 Al_2O_3 和400重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)混合约90分钟以上来获得浆料,并且在100/s的剪切速度下测量所得浆料的粘度而测定的粘度值。在本文中,所述涂料振摇器是有利于高粘度浆料混合和分散性改善的双臂涂料振摇器(多维混合运动)。将这样的含有平均粒径(D_{50})为500nm的 Al_2O_3 作为无机粒子的浆料用于测定第一粘合剂聚合物的粘度和第二粘合剂聚合物的粘度的原因在于,第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物随后被用于制备隔膜的多孔涂层用浆料,因此预先检查含有无机粒子的浆料状态下的各粘合剂聚合物的粘度,以确定各粘合剂聚合物是否适合于浆料涂布。

[0087] 粘合剂聚合物(特别是第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物)的熔点(T_m)是通过使用差示扫描量热仪(DSC)在-60至200℃的扫描范围内测定的。

[0088] 根据本公开内容的一个实施方式,作为第一粘合剂聚合物的PVdF-HFP可具有源自亚乙烯基的重复单元和源自六氟丙烯的重复单元,并且基于总重复单元(源自亚乙烯基的重复单元和源自六氟丙烯的重复单元),可以以15%以下的置换率、特别是10%-15%的置换率包含源自六氟丙烯的重复单元。

[0089] 另外,作为第二粘合剂聚合物的PVdF-TFE可具有源自亚乙烯基的重复单元和源自四氟乙烯的重复单元,并且基于总重复单元(源自亚乙烯基的重复单元和源自四氟乙烯的重复单元),可以以24%以下的置换率、特别是20%-24%的置换率包含源自四氟乙烯的重

复单元。

[0090] 在本文中,“置换率”是指源自特定共聚单体的重复单元的数目相对于聚合物的总重复单元的数目的比率(%)。

[0091] 第一粘合剂聚合物可以具有10,000-1,500,000的重均分子量(M_w)。例如,第一粘合剂聚合物可以具有10,000-600,000或100,000-600,000的重均分子量(M_w)。当第一粘合剂聚合物的重均分子量过高时,它显示出低溶解度并且粘合剂溶液的粘度过度增加,从而使得难以进行涂布(施加)。当第一粘合剂聚合物的重均分子量过低时,难以获得均匀的涂层。

[0092] 基于100重量份的无机粒子,第一粘合剂聚合物可以以5-50重量份或10-35重量份的量使用。当第一粘合剂聚合物在上述范围内使用时,不仅在多孔聚合物基材与多孔涂层之间而且在多孔涂层与电极之间都可以提供足够水平的粘附力。

[0093] 第二粘合剂聚合物可以具有10,000-1,500,000的重均分子量(M_w)。例如,第二粘合剂聚合物可以具有10,000-600,000或100,000-600,000的重均分子量(M_w)。当第二粘合剂聚合物的重均分子量过高时,它显示出低溶解度并且粘合剂溶液的粘度过度增加,从而使得难以进行涂布(施加)。当第二粘合剂聚合物的重均分子量过低时,难以获得均匀的涂层。

[0094] 第一粘合剂聚合物对第二粘合剂聚合物的重量比可以为50:50-85:15、50:50-80:20或50:50-75:25。当重量比满足上述范围时,可以实现适合于在涂布期间施加的粘度。也可以防止由于电解液含浸率过高或过低而引起的问题,从而容易地控制相分离。结果,可以形成具有低电阻、高透气度、高涂层填充密度和改善的对电极的粘附力的多孔涂层结构及其孔。

[0095] 根据本公开内容的一个实施方式,对无机粒子没有特别限制,只要它们是电化学稳定的即可。换句话说,对无机粒子没有特别限制,只要它们在可应用的电化学装置的工作电压范围(例如基于 Li/Li^+ 为0-5V)中不引起氧化和/或还原即可。例如,无机粒子的平均粒径可以为0.001-3 μm ,或0.001-2 μm 。当无机粒子的平均粒径满足上述范围时,可以改善分散性并防止涂层的过度增加。在本文中,无机粒子的平均粒径是指基于使用常规粒度分布测量系统对分级后粒子的粒度分布进行测量的结果计算的从较小粒径起累积值的50%的粒度(D_{50})。

[0096] 无机粒子的非限制性实例包括 Al_2O_3 、 AlOOH 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlN 、 BN 、 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 SiO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 BaTiO_3 ,或其中至少两种的混合物。

[0097] 基于100重量%的多孔涂层,无机粒子在多孔涂层中的含量可以为50-80重量%。

[0098] 根据本公开内容的一个实施方式,所述多孔涂层包含无机粒子和粘合剂聚合物,所述无机粒子通过所述粘合剂聚合物彼此连接以保持其粘合状态(即,所述粘合剂将所述无机粒子彼此连接并固定)。另外,所述无机粒子能够通过粘合剂保持其与多孔聚合物基材的粘合状态。在本文中,多孔涂层的表面上的多孔结构不同于其内部的多孔结构。

[0099] 多孔涂层的表面包含多个结点,所述结点包含无机粒子和覆盖所述无机粒子的至少一部分表面的粘合剂聚合物;以及由所述结点的所述粘合剂聚合物以线样形状形成的至少一根丝,其中所述丝可以包含从所述结点延长并将所述结点与另一个结点连接的结点连接部分。

[0100] 涂层表面上的结点连接部分可以包含类似于无纺布结构的三维网状结构,其由源自粘合剂聚合物的丝彼此交叉形成。在所述网状结构中,所述无机粒子至少部分地嵌入粘合剂聚合物丝中,并且可以以这样的方式分布:无机粒子可以借助于丝以特定间隔彼此间隔离。优选地,为了确保高孔隙率,在结点连接部分处的无机粒子彼此至少间隔无机粒子的平均直径。根据本公开内容的一个实施方式,丝的直径优选地小于结点的直径。

[0101] 根据本公开内容的一个实施方式,在多孔涂层的内部,包含所述无机粒子和覆盖所述无机粒子的至少一部分表面的所述粘合剂聚合物的所述多个结点可以在彼此紧密接触的同时形成间隙体积。在本文中,所述间隙体积是指由紧密填充或致密填充的结点结构中基本上彼此面对的结点限定的空间。结点之间的间隙体积可以转化成空的空间以形成孔。多孔涂层内部的孔的尺寸可以全部小于无机粒子的直径。

[0102] 结果,根据本公开内容的一个实施方式的多孔涂层的孔可以具有与通过粘合剂聚合物在非溶剂中的扩散而形成的指状结构、或通过在包含粘合剂聚合物的部分处粘合剂聚合物的部分开裂而形成的贝纳德隔室(Benard cell)结构等其它多孔结构不同的独特的多孔结构。

[0103] 根据本公开内容的一个实施方式,所述多孔涂层可以具有10-400nm或20-100nm的平均孔尺寸。所述孔尺寸可以通过扫描电子显微镜(SEM)图像由形状分析来计算,其中该孔尺寸是通过将由粘合剂线的交叉形成的闭合曲线作为孔形状来计算的。根据本公开内容的一个实施方式,可以通过毛细管流动测孔术确定多孔涂层的孔尺寸。毛细管流动测孔术是测量厚度方向上的最小孔径的方法。因此,为了通过毛细管流动测孔术仅测量多孔涂层的孔尺寸,需要将多孔涂层与多孔基材分离,并且在分离的多孔涂层被能够支撑分离的多孔涂层的无纺布包围的同时测量孔尺寸。在本文中,无纺布的孔尺寸应显著大于涂层的孔尺寸。根据本公开内容的一个实施方式,多孔涂层优选具有50%-85%的孔隙率。当孔隙率为85%以下时,可以确保能够耐受用于与电极的粘附的加压工序的力学性能,并且可以防止表面开口的过度增加,从而促进粘附。另一方面,当孔隙率为50%以上时,由于其比大多数多孔基材的孔隙率高,因此可以提供优选的离子渗透性。

[0104] 另一方面,根据本公开内容的一个实施方式,可以通过使用可从拜耳日本公司(BEL JAPAN Co.)获得的BELSORP(BET系统)、压汞测孔术、毛细管流动测孔术等来确定孔隙率。根据本公开内容的一个实施方式,由成品电极(电极活性材料层)的密度(表观密度)和电极(电极活性材料层)中包含的成分的组成比以及各成分的密度来计算电极活性材料层的净密度。然后,可以从表观密度与净密度之间的差异来计算电极活性材料层的孔隙率。

[0105] 所述多孔涂层在多孔基材的一侧上的厚度可以优选为0.5-5 μm 。所述厚度可以为0.5 μm 以上,优选为1 μm 以上。在上述范围内,可以获得优异的与电极的粘附力,从而提供改善的电池单体强度。另一方面,当厚度为5 μm 以下时,可以提供具有优选的循环特性和电阻特性的电池。就这一点而言,该厚度优选为4 μm 以下,更优选为3 μm 以下。

[0106] 根据本公开内容的一个实施方式,电化学装置用隔膜可以通过包括以下步骤的方法获得:

[0107] (S1) 准备包含溶剂、无机粒子和粘合剂聚合物的多孔涂层用浆料,其中所述粘合剂聚合物包含第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物;

[0108] (S2) 将所述多孔涂层用浆料施加到多孔基材的至少一个表面上;以及

- [0109] (S3) 将步骤(S2)的所得产物浸入包含非溶剂的凝固液中，
- [0110] 其中所述第一粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯) (PVdF-HFP)，并且所述第二粘合剂聚合物是聚(偏二氟乙烯-共-四氟乙烯) (PVdF-TFE)，
- [0111] 所述第一粘合剂聚合物的电解液含浸率为80%-165%，
- [0112] 所述第二粘合剂聚合物的电解液含浸率为20%-40%，并且
- [0113] 当在100/s的剪切速度下测定时，多孔涂层用浆料的粘度值为100-400cp。
- [0114] 所述方法将在下文中更详细地说明。
- [0115] 首先，将溶剂、无机粒子和粘合剂聚合物混合以准备多孔涂层用浆料，其中所述粘合剂聚合物包含第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物。
- [0116] 接下来，准备具有多个孔的平面多孔聚合物基材。可用于本文中的多孔聚合物基材与上文所述相同。
- [0117] 将用于形成多孔涂层的浆料施加到多孔聚合物基材的至少一个表面上。可以通过常规涂布工序来施加浆料，所述常规涂布工序例如迈尔棒涂布(Meyer bar coating)、模涂、逆转辊涂布、凹版涂布等。当在多孔基材的两个表面上形成多孔涂层时，可以将涂布溶液施加到一个表面上，然后施加到另一个表面上，然后凝固，用水洗涤并干燥。然而，就生产率而言，优选将涂布溶液同时施加到两个表面上，然后凝固，用水洗涤并干燥。
- [0118] 所述无机粒子和粘合剂聚合物与上述相同。
- [0119] 优选地，用于形成多孔涂层的浆料的溶剂的溶解度参数与待使用的粘合剂聚合物的溶解度参数相似，并且具有低沸点。这是因为这样的溶剂使得能够实现均匀混合并且促进后续的溶剂去除。
- [0120] 基于100重量份的第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物的总重量，溶剂的用量可以为300-2,000重量份或500-1,500重量份。从上述范围可以获得粘度为30厘泊(cp)至500cp的粘合剂溶液。
- [0121] 所述溶剂的非限制性实例包括选自以下组成的组中的任一种：丙酮、甲基乙基酮、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和环己烷，或其中至少两种的混合物。
- [0122] 当在100/s的剪切速度下测定时，所述多孔涂层用浆料可以具有100-400cp的粘度。根据本公开内容的一个实施方式，多孔涂层用浆料可以具有100-300cp或100-290cp的粘度。当多孔涂层用浆料的粘度满足上述范围时，可以将浆料均匀地施加到多孔基材上，由此借助于恒定的电阻值和透气度值来提供具有改善的稳定性的隔膜。
- [0123] 接下来，将前一步骤的所得产物浸入包含非溶剂的凝固液中。
- [0124] 所述非溶剂是指不溶解粘合剂聚合物的溶剂。对所述非溶剂没有特别限制，只要它与用于促进相分离的溶剂可混溶即可。
- [0125] 所述非溶剂的非限制性实例包括水、甲醇、乙醇、异丙醇或其中至少两种的混合物。
- [0126] 另外，在将产物浸入包含非溶剂的凝固液中的步骤中，当相分离行为过快时，可以部分地混合溶剂以控制相分离速度。在本文中，相对于非溶剂的总体积，溶剂的引入量优选为30体积%以下。
- [0127] 由于非溶剂加速了用于形成多孔涂层的浆料中的粘合剂聚合物的相分离，因此使

得粘合剂聚合物以更大的量存在于多孔涂层的表面部分上。由此,在如下所述的干燥步骤之后,提高了隔膜与电极的粘合性,从而促进层压。

[0128] 根据本公开内容的一个实施方式,将产物浸入凝固液中的步骤可以通过准备两种以上的凝固液,并将涂布有浆料的隔膜依次在各凝固液中浸渍预定时间来进行。在本文中,可以使得与前一步骤相比非溶剂的浓度可以依次增加的方式来准备凝固液。至少第二或以后的凝固液中的非溶剂的浓度可以高于第一凝固液中的非溶剂浓度。例如,第一凝固液中的非溶剂的浓度可以为95重量%,并且以后的凝固液中的非溶剂的浓度可以控制为高于95重量%。

[0129] 在将隔膜浸入包含过量非溶剂的凝固液中的同时,由于无机涂层中的溶剂与凝固液发生交换并且涂层中非溶剂的比例逐渐增加,因此当通过准备多个凝固液通过多个步骤进行凝固时,优选逐渐增加非溶剂在凝固液中的比例。另一方面,当第一凝固液中的非溶剂为100%时,第一次操作后的凝固液仅包含非溶剂。

[0130] 根据本公开内容的一个实施方式,所述凝固液可以保持在等于或高于5℃且低于20℃的温度。在低于上述范围的温度下,非溶剂的冷凝不期望地发生。在高于上述范围的温度下,相分离迅速发生,使得涂层可能不具有致密的结构。由此,不能形成包含根据本公开内容的期望的结点和丝的无机涂层,并且隔膜在部分区域具有粘合剂过密的结构,就电阻特性和粘附的实现而言,这不是优选的。另一方面,当通过如上所述准备多个凝固液来进行多个凝固步骤时,将第一凝固液设定为等于或高于5℃且低于20℃的温度,然后可以依次增加第二或以后的凝固液的温度,直到进行干燥步骤为止。至少可以将第二或以后的凝固液准备为具有比第一凝固液的温度高的温度。然而,优选将第二或以后的凝固液的温度控制为40℃以下的温度。在高于上述范围的温度下,非溶剂的蒸发不期望地发生。在低于上述范围的温度下,在引入干燥炉中时会发生热冲击,从而导致基材宽度改变的风险。

[0131] 另一方面,根据本公开内容的一个实施方式,可以将浸渍时间控制为30-100秒或40-90秒。当浸渍时间满足上述范围时,可以解决由于过度相分离而导致的多孔基材与多孔涂层之间的粘附力降低和涂层分离的问题,并且可以在厚度方向上形成均匀的孔。另一方面,当通过如上所述准备多个凝固液来进行多个凝固步骤时,可以将第一凝固液中的浸渍时间控制为10-30秒。

[0132] 然后,可以将隔膜浸入凝固液中后获得的所得产物干燥以在多孔基材的至少一个表面上形成多孔涂层。干燥步骤可以在干燥室中进行,并且由于非溶剂的施加,干燥室不限于任何特定条件。以这种方式,与多孔涂层的下部相比,多孔涂层在其表面部分上包含大量的粘合剂聚合物。因此,如上所述,可以提供改善的对电极的粘合力。另外,由于多孔涂层尽管存在实现与电极粘附的部分,但整体上形成为相同的高度,因此隔膜在表面方向上具有相同的电阻。

[0133] 然后可以将通过上述方法获得的隔膜插入在正极与负极之间,并与其层压以提供电化学装置。所述电化学装置包括进行电化学反应的任何装置,并且其特定实例包括所有类型的一次电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或诸如超级电容器装置的电容器。特别地,在二次电池中,优选锂二次电池,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锂离子聚合物二次电池。

[0134] 与根据本公开内容的隔膜组合使用的正极和负极没有特别限制,并且可以通过本

领域通常已知的方法使电极活性材料粘合至电极集电器的至少一个表面而获得。

[0135] 在电极活性材料中,正极活性材料的非限制性实例包括可以用于常规电化学装置的正极的常规正极活性材料。特别地,优选使用锂锰氧化物、锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂铁氧化物或含有其组合的锂复合氧化物。

[0136] 负极活性材料的非限制性实例包括常规负极活性材料,其可用于常规电化学装置的负极。特别地,优选使用锂嵌入材料,例如锂金属或锂合金、碳、石油焦、活性炭、石墨或其它碳质材料。

[0137] 正极集电器的非限制性实例包括由铝、镍或其组合制成的箔。负极集电器的非限制性实例包括由铜、金、镍或铜合金或其组合制成的箔。

[0138] 可以在根据本公开内容的电化学装置中使用的电解液是具有 A^+B^- 结构的盐,其中 A^+ 包含碱金属阳离子例如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或其组合,并且 B^- 包含阴离子例如 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ 或其组合,所述盐溶解或离解在有机溶剂中,所述有机溶剂包含碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(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)、 γ -丁内酯或其混合物。然而,本公开内容不限于此。

[0139] 电解液的注入可以根据最终产品的制造工序和最终产品所需的性能在电池制造工序期间的适当步骤中进行。换句话说,电解液的注入可以在电池组装之前或在电池组装的最后步骤中进行。

[0140] 在下文中将更充分地描述实施例,从而能够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施,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使得本公开内容将是充分和完全的,并将向本领域技术人员充分传达本公开内容的范围。

[0141] 实施例1

[0142] 隔膜的制造

[0143] 首先,将作为第一粘合剂聚合物的28重量份的聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(PVdF-HFP)(可得自Solvay公司的Solef 21510, T_m (熔点)132℃,电解液含浸率110%,HFP置换率15%)、和作为第二粘合剂聚合物的7重量份的聚偏二氟乙烯-共-四氟乙烯(PVdF-TFE)(可得自Daikin公司的VT-475, T_m 138℃,电解液含浸率30%,TFE置换率24%)加入到400重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,并在50℃下在其中溶解约12小时以上,从而获得粘合剂溶液。

[0144] 在本文中,第一粘合剂聚合物的粘度为60cp,并且第二粘合剂聚合物的粘度为700cp。在本文中,第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物各自的粘度是通过使用流变仪(TA仪器公司)由含有35重量份的相应粘合剂聚合物、65重量份的平均粒径(D_{50})为500nm的 Al_2O_3 (可得自日本轻金属公司的LS235)和400重量份的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的浆料在100/s的剪切速度下测定的粘度值。

[0145] 然后,将65重量份的平均粒径(D_{50})为500nm的 Al_2O_3 (可得自日本轻金属公司的LS235)作为无机粒子加入到粘合剂溶液中,并通过使用涂料振摇器分散在其中,以制备用于形成多孔涂层的浆料。

[0146] 在本文中,当通过使用流变仪(TA仪器公司)在100/s的剪切速度下测定时,用于形成多孔涂层的浆料的粘度为110cp。

[0147] 此后,将用于形成多孔涂层的所得浆料通过棒涂工序涂布在厚度为12 μ m的聚乙烯多孔聚合物基材(孔隙率45%)上,然后浸入作为非溶剂的水中以进行相分离。浸渍时间为40秒。然后,将所得产物在烘箱中在75℃的温度下干燥以获得电化学装置用隔膜。

[0148] 正极和负极的制造

[0149] 首先,将97重量%的LiCoO₂、作为导电材料的1.5重量%的炭黑粉末和1.5重量%的聚偏二氟乙烯(PVdF,吴羽公司)混合,并引入到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮中。然后,通过使用机械搅拌器搅拌所得混合物30分钟以制备正极活性材料浆料。通过使用刮刀将浆料施加到厚度为20 μ m的铝集电器上至约60 μ m的厚度,在热空气干燥器中在100℃下干燥0.5小时,然后在120℃下进一步干燥4小时,接着辊压,以获得正极。

[0150] 另一方面,将96.5重量%的平均粒径为16 μ m的人造石墨粒子(LC1,Shanshan公司)、2.3重量%的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)粘合剂(瑞翁公司)和1.2重量%的羧甲基纤维素(CMC,大赛璐公司)混合并引入到蒸馏水中。通过使用机械搅拌器将所得混合物搅拌60分钟以获得负极活性材料浆料。通过使用刮刀将浆料施加到厚度为8 μ m的铜集电器上至厚度为约60 μ m,在热空气干燥器中于100℃下干燥0.5小时,然后在120℃下进一步干燥4小时,接着辊压,以获得负极。

[0151] 锂二次电池的制造

[0152] 将隔膜插入在如上所述获得的正极与负极之间,并在80℃下在100kgf的负荷下进行层压以获得单元单体(unit cell)。将所述单元单体插入袋中,并且向其中注入含有溶解在碳酸亚乙酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)/碳酸二乙酯(DEC)的比为3/5/2(体积比)的混合溶剂中的1M LiPF₆的有机电解液。然后,将袋真空密封并进行活化以完成锂二次电池。

[0153] 实施例2

[0154] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于使用17.5重量份的量的PVdF-HFP(Solef 21510),使用17.5重量份的量的PVdF-TFE(VT-475),多孔涂层用浆料在100/s的剪切速度下的粘度为209cp,用于形成多孔涂层的浆料通过棒涂工序被涂布在厚度为12 μ m的聚乙烯多孔聚合物基材(孔隙率45%)上,并且在通过将隔膜浸入作为非溶剂的水中进行相分离时的浸渍时间为40秒。

[0155] 实施例3

[0156] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于在作为非溶剂的水中的浸渍时间为90秒。

[0157] 实施例4

[0158] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于使用可得自阿科玛公司的Kynar 2500作为PVdF-HFP。

[0159] 实施例5

[0160] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于使用可得自阿科玛公司的Kynar 2751作为PVdF-HFP。

[0161] 实施例6

[0162] 以与实施例2相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于使用可得自阿科玛公

司的Kynar 2500作为PVdF-HFP。

[0163] 实施例7

[0164] 以与实施例2相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于使用可得自阿科玛公司的Kynar 2751作为PVdF-HFP。

[0165] 比较例1

[0166] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于单独使用35重量份的PVdF-HFP(Solef 21510)作为粘合剂聚合物,使用65重量份的 Al_2O_3 ,并且多孔涂层用浆料在100/s的剪切速度下的粘度为60cp。

[0167] 比较例2

[0168] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于单独使用70重量份的PVdF-HFP(Solef 21510)作为粘合剂聚合物,使用30重量份的 Al_2O_3 ,并且多孔涂层用浆料在100/s的剪切速度下的粘度为75cp。

[0169] 比较例3

[0170] 以与比较例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于在作为非溶剂的水中的浸渍时间为90秒。

[0171] 比较例4

[0172] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于使用可得自吴羽公司的8200作为PVdF-HFP。

[0173] 比较例5

[0174] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于使用可得自阿科玛公司的LBG作为PVdF-HFP。

[0175] 比较例6

[0176] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于第二粘合剂聚合物以与第一粘合剂聚合物相同的量代替第一粘合剂聚合物引入。

[0177] 比较例7

[0178] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于使用与PVdF-TFE相同量的PVdF-CTFE(可得自Solvay公司的Solef 32008)代替PVdF-TFE作为第二粘合剂聚合物。

[0179] 比较例8

[0180] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于使用与PVdF-HFP相同量的PVdF-CTFE(可得自Solvay公司的Solef 32008)代替PVdF-HFP作为第一粘合剂聚合物。

[0181] 比较例9

[0182] 以与实施例1相同的方式获得隔膜和锂二次电池,区别在于使用与PVdF-TFE相同量的PVdF均聚物(可得自吴羽公司的1100)代替PVdF-TFE作为第二粘合剂聚合物。

[0183] 试验例

[0184] 隔膜横截面的观察

[0185] 通过使用扫描电子显微镜(FE-SEM)(Hitachi S-4800扫描电子显微镜)观察根据实施例1和比较例1的各隔膜的横截面。根据实施例1的隔膜的横截面的SEM图像示于图1,并且根据比较例1的隔膜的横截面的SEM图像示于图2。

[0186] 参考图1,可以看出,根据实施例1的隔膜的多孔涂层的内部具有其中包含无机粒

子和覆盖无机粒子的至少一部分表面的粘合剂聚合物的多个结点密集的部分,其中所述结点在彼此紧密接触的同时形成间隙体积,并且由转化成空的空间的间隙体积形成的孔的尺寸全部小于无机粒子的直径。相反,参考图2,可以看出,根据比较例1的隔膜的多孔涂层具有这样的多孔结构,其中由于单独使用具有高相分离速度的PVdF-HFP作为粘合剂聚合物并且所述粘合剂聚合物迅速扩散到非溶剂中而存在多个具有显著大尺寸的指状结构的孔。

[0187] 测定粘合剂聚合物(第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物)的电解液含浸率的方法

[0188] 通过使用粘合剂聚合物通过相分离工序制备膜,将其切成圆形膜(直径:1.8cm;面积:2.54cm²;厚度:16μm(偏差,-0.5至+0.5μm)),然后称重。特别地,通过使用非溶剂将其中溶解有各粘合剂聚合物的溶液进行浸渍相分离来获得膜。接下来,将圆形粘合剂聚合物膜引入其中溶解有1.0M锂盐(LiPF₆)的混合电解液(EC/DEC=1/1或EC/PC=1/1,体积比)中,并在24小时后从其中移出。然后,使粘合剂聚合物膜在垂直竖立状态下静置1分钟以除去膜表面上的液滴。将所得的浸渍有混合电解液的膜称重。整个试验是在充满氩气的手套箱中在含水量小于1.0ppm的条件下进行的。电解液含浸率(%)由下式计算:[(含浸后的膜重量-含浸前的膜重量)/(含浸前的膜重量)]×100。

[0189] 测定电阻的方法

[0190] 如下测定根据实施例1-7和比较例1-9的各隔膜的电阻。通过将1M LiPF₆溶解在含有比(体积比)为25:10:65的碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和丙酸丙酯的混合溶剂中来准备电解液。在使各隔膜含浸电解液之后,制造硬币单体(coin cell),并通过使用电化学阻抗谱(EIS)系统来测定各硬币单体的电阻。结果示于下表1。

[0191] 测定透气度的方法

[0192] 通过使用根据JIS P-8117的格利(Gurley)型透气度试验仪来确定根据实施例1-7和比较例1-9的各隔膜的透气度。

[0193] 在本文中,测量100mL的空气通过直径28.6mm、面积645mm²所需的时间。结果示于下表1。

[0194] 对基材的粘附力(剥离力)

[0195] 将根据实施例1-7和比较例1-9的各隔膜切成100mm(长)×25mm(宽)的尺寸以准备两个试验样品。将根据实施例1-7和比较例1-9的各隔膜的两个试验样品堆叠,并在100℃下经受热压10秒,以获得层压物。将所述层压物固定在粘附强度试验仪(劳埃德仪器公司,LF plus)上,并在25℃和100mm/分钟的速度下以180°的角度剥离上隔膜样品,并测量粘附强度。结果示于下表1。

[0196] 测定隔膜与电极之间的粘附力(对电极的粘附力,拉米强度)的方法

[0197] 将根据实施例1的负极切成25mm×100mm的尺寸。将根据实施例1-7和比较例1-9的各隔膜切成25mm×100mm的尺寸。各隔膜与负极堆叠在一起,插入到PET膜(100μm)之间,并通过使用平压机彼此粘附。此处,所述平压机在600kgf(3.9MPa)的压力下于70℃进行加热1秒钟。将粘附的隔膜和负极的端部安装至UTM系统(劳埃德仪器公司,LF Plus),然后通过以300mm/分钟的速度在180°下对其施加力来测量将负极从面对负极的多孔涂层分离所需的力。

[0198] [表1]

[0199]

	粘合剂聚合物组成 (重量比)	第一粘合剂聚合物	第二粘合剂聚合物	浆料 粘度(cp)	浸渍 时间(秒)	电阻 (欧姆)	透气度 (s/100cc)	对基材的 粘附力(剥离力) (gf/25mm)	对电极的 粘附力 (gf/25mm)
实施 例 1	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP, 电解液含浸率 110%, 粘度 60cP	PVdF-TFE, 电解液含浸率 30%, 粘度 700cP	110	40	0.98	130	156	177
实施 例 2	PVDF-HFP: PVdF-TFE	PVDF-HFP, 电解液含浸率	PVdF-TFE, 电解液含浸率	290	40	0.81	135	285	191

[0200]

	= 1:1	110%, 粘度 60cP	30%, 粘度 700cP						
实施 例 3	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP, 电解液含浸率 110%, 粘度 60cP	PVdF-TFE, 电解液含浸率 30%, 粘度 700cP	110	90	0.96	132	150	168
实施 例 4	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP, 电解液含浸率 120%, 粘度 45cP	PVdF-TFE, 电解液含浸率 30%, 粘度 700cP	100	40	1.01	133	177	182
实施 例 5	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP, 电解液含浸率 100%, 粘度 70cP	PVdF-TFE, 电解液含浸率 30%, 粘度 700cP	120	40	0.94	120	137	191
实施 例 6	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 1:1	PVDF-HFP, 电解液含浸率 120%, 粘度 45cP	PVdF-TFE, 电解液含浸率 30%, 粘度 700cP	260	40	0.85	135	291	187
实施 例 7	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 1:1	PVDF-HFP, 电解液含浸率 100%, 粘度 70cP	PVdF-TFE, 电解液含浸率 30%, 粘度 700cP	300	40	0.77	132	276	203
比较 例 1	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 1:0	PVDF-HFP, 电解液含浸率 110%, 粘度 60cP		60	40	1.15	140	125	130
比较 例 2	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 1:0	PVDF-HFP, 电解液含浸率 110%, 粘度 60cP		75	40	1.27	145	115	120
比较 例 3	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 1:0	PVDF-HFP, 电解液含浸率 110%, 粘度 60cP		60	90	1.22	155	20	50
比较 例 4	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP, 电解液含浸率 60%, 粘度 220cP	PVdF-TFE, 电解液含浸率 30%, 粘度 700cP	350	40	0.90	125	133	72
比较 例 5	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP, 电解液含浸率 70%, 粘度 180cP	PVdF-TFE, 电解液含浸率 30%, 粘度 700cP	330	40	0.91	129	164	91
比较	PVDF-HFP:		PVdF-TFE,	650	40	0.88	131	311	21

[0201]

例 6	PVdF-TFE = 0:1		电解液含浸率 30%, 粘度 700cP						
比较 例 7	PVDF-HFP: PVdF-CTF E = 4:1	PVDF-HFP, 电解液含浸率 110%, 粘度 60cP	PVdF-CTFE, 电解液含浸率 210%, 粘度 90P	70	40	1.22	142	155	180
比较 例 8	PVDF-CTF E: PVdF-TFE = 4:1	PVdF-CTFE, 电解液含浸率 210%, 粘度 90cP	PVdF-TFE, 电解液含浸率 30%, 粘度 700cP	130	40	1.18	138	217	33
比较 例 9	PVDF-HFP: PVdF = 4:1	PVDF-HFP, 电解液含浸率 110%, 粘度 60cP	PVdF, 电解液含浸率 15%, 粘度 300cP	100	40	0.95	132	152	97

[0202] 参考表1,可以看出,使用电解液含浸率为80%-165%的第一粘合剂聚合物和电解液含浸率为20%-40%的第二粘合剂聚合物的根据实施例1-7的各隔膜显示出低电阻、高透气度,并改善了对电极的粘附力和对基材的粘附力。

[0203] 相反,当单独使用第一粘合剂聚合物(比较例1-3)时,电阻增加并且剥离力和对电极的粘附力显著降低。另外,当单独使用第二粘合剂聚合物(比较例6)时,对电极的粘附力显著降低。此外,即使将具有不同电解液含浸率的两种粘合剂聚合物用作第一粘合剂聚合物和第二粘合剂聚合物,当各粘合剂聚合物的电解液含浸率不在上述电解液含浸率范围内(即,在第一粘合剂聚合物的情况下电解液含浸率为80%-165%,并且在第二粘合剂聚合物的情况下电解液含浸率为20%-40%)时,对电极的粘附力也显著降低或电阻增加(比较例4、5和7-9)。

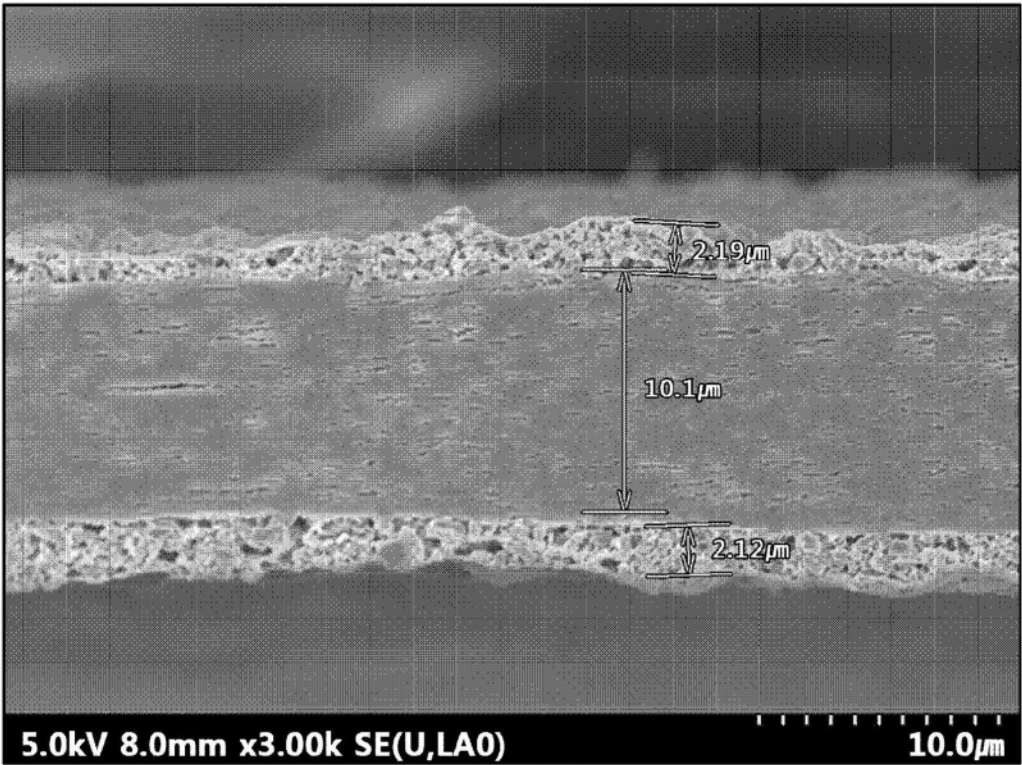


图1

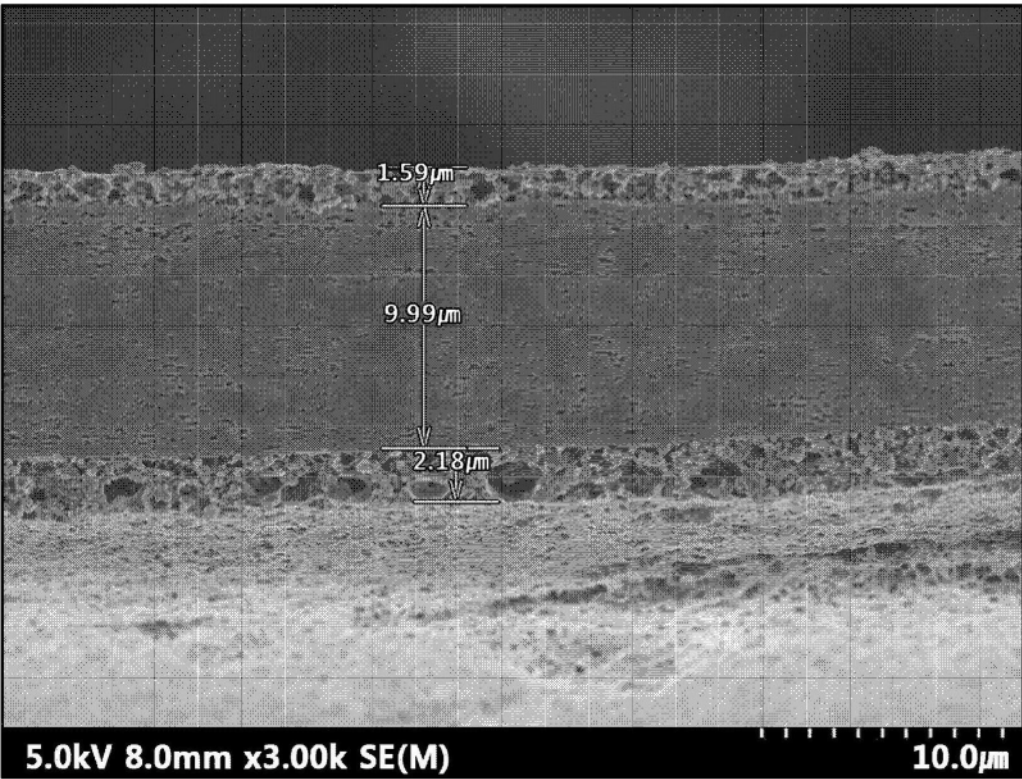


图2