(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116722311 A
(43)申请公布日 2023.09.08

(21)申请号 202310498191.8
(22)申请日 2018.10.15
(30)优先权数据
62/572,083 2017.10.13 US
(62)分案原申请数据
201880079213.4 2018.10.15
(71)申请人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔
(72)发明人 大卫·W·埃维森
史蒂文·A·卡尔森
本杰明·斯隆
(74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限责任公司 11204
专利代理师 王达佐 洪欣
(51)Int.Cl.
H01M 50/451(2021.01)
H01M 50/446(2021.01)
H01M 50/434(2021.01)
H01M 50/417(2021.01)
H01M 50/489(2021.01)
H01M 50/497(2021.01)
H01M 50/403(2021.01)
H01M 10/052(2010.01)

权利要求书1页 说明书15页 附图6页

(54)发明名称

多层纳米多孔分隔物

(57)摘要

用于锂蓄电池的分隔物，所述分隔物具有(a)多孔聚合物层，例如聚乙烯层；以及(b)在所述聚合物层的两侧上的纳米多孔无机颗粒/聚合物层，所述纳米多孔层具有无机氧化物和一种或多种聚合物；所述聚合物在所述纳米多孔层中的体积分数为约15％至约50％，并且所述无机氧化物的微晶尺寸为5nm至90nm。

CN 116722311 A

1.用于锂蓄电池的分隔物,包括:

(a)包含聚烯烃的多孔聚合物材料,以及

(b)包含孔的第二材料,所述第二材料与所述多孔聚合物材料的第一侧相邻,所述第二材料包含无机氧化物颗粒和一种或多种聚合物粘合剂,

其中:

a.所述分隔物的透气性与所述多孔聚合物材料的透气性的比率为1.0至1.4;以及

b.所述第二材料的总涂层重量为4.8克/平方米或更小。

2.如权利要求1所述的分隔物,其中所述第二材料包含直径至多100nm的孔。

3.如权利要求1所述的分隔物,其中所述第二材料中的至少90%的所述孔的直径小于100nm。

4.如权利要求1所述的分隔物,还包括包含孔的第三材料,所述第三材料与所述多孔聚合物材料的第二侧相邻,所述第三材料包含无机氧化物颗粒和一种或多种聚合物粘合剂,

其中:

a.所述分隔物在200℃下持续1小时的任何收缩小于5%;以及

b.所述第三材料的总涂层重量为4.8克/平方米或更小。

5.如权利要求1所述的分隔物,其中所述第二材料还包含与所述无机氧化物颗粒结合的材料,所述材料选自:有机磺酸、有机碳酸酯、聚丙烯酸聚合物以及包含疏水基团和反应性基团两者的聚合物。

6.如权利要求1所述的分隔物,其中通过在烘箱中加热1小时之后分隔物的面积变化来测量所述收缩率和/或通过在所述多孔聚合物材料上涂覆所述第二材料之前和之后,或在从所述多孔聚合物材料去除所述第二材料之前和之后10cm×10cm分隔物样品的重量差来测量所述涂层重量。

7.如权利要求1所述的分隔物,其中所述多孔聚合物材料包含聚乙烯。

8.如权利要求1所述的分隔物,其中所述第二材料的总涂层重量为4.5克/平方米或更小。

多层纳米多孔分隔物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年10月13日提交的第62/572,083号美国临时专利申请的权益和优先权,所述美国临时专利申请的全部内容通过援引并入本文。

发明领域

[0003] 本发明一般涉及用于蓄电池以及其它电流产生单元的多孔分隔物。具体地,本发明涉及多层多孔分隔物,其包括在聚合物层上的无机氧化物/聚合物层,并且涉及包括此类分隔物的锂蓄电池。

[0004] 发明背景

[0005] 锂蓄电池在便携式电子设备,例如智能手机和便携式计算机中广泛使用。其中锂蓄电池的新应用是用于混合动力、插电式混合动力和全电动汽车的高功率蓄电池。现有的锂蓄电池(包括可再充电的锂蓄电池和不可再充电的锂蓄电池)通常采用多层分隔物。此类分隔物可以包括用无机氧化物/聚合物涂层涂覆的挤出的聚乙烯或聚丙烯多孔膜。随着对具有增加的尺寸和能量密度的较低成本的锂蓄电池的需求的增长,制造商已经转向不太安全的蓄电池活性材料以满足这些目标。这导致需要在诸如150℃或更高的温度下具有增加的尺寸稳定性的蓄电池分隔物。

[0006] 因此,如果无机氧化物/聚合物涂层可以在升高的温度下提供甚至更大的尺寸稳定性,而同时需要更低的涂层重量和涂层厚度,并且提供更低的制造成本,将是有利的。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供用于锂蓄电池和其它电流产生单元的基于聚合物的分隔物的重量较轻、成本较低且较薄的无机氧化物/聚合物涂层。

[0008] 本发明通过提供用于锂蓄电池的分隔物来实现这些目的,所述分隔物包括:(a)多孔聚合物层,和(b)涂覆在聚合物层的两侧上的纳米多孔无机氧化物/聚合物复合层。在一个实施方案中,纳米多孔层包含无机氧化物(例如,勃姆石、SiO_2)和一种或多种聚合物,其中一种或多种聚合物在纳米多孔层的固体部分中的体积分数可以为约10%至约50%,并且优选约12%至约45%,并且其中无机氧化物颗粒的微晶尺寸为5nm至90nm。具有极小微晶尺寸的无机氧化物颗粒(例如,勃姆石颗粒)和大量的有机聚合物的这种组合产生了多孔热稳定层,所述多孔热稳定层提供了在高温下增加的尺寸稳定性和高水平的孔隙率,从而获得了在分隔物的孔中的电解质的优异的离子电导率。还发现这种组合能够显著降低热稳定层的涂层重量和涂层厚度。

[0009] 在另一个实施方案中,纳米多孔层包含:(a)无机氧化物颗粒(例如,勃姆石颗粒)和无机氮化物颗粒(例如,氮化硼颗粒或氮化铝颗粒)的共混物,以及(b)一种或多种聚合物,其中一种或多种聚合物在纳米多孔层的固体部分中的体积分数可以是约10%至约50%,并且优选约12%至约45%,并且其中无机颗粒的微晶尺寸是5nm至90nm。这种组合包含:(1)具有极小微晶尺寸的无机氧化物颗粒和氮化物颗粒(例如,勃姆石颗粒和氮化硼颗

粒或氮化铝颗粒)，以及(2)大量的有机聚合物，这种组合产生了多孔热稳定层，所述多孔热稳定层提供了在高温下增加的尺寸稳定性和高水平的孔隙率，从而获得了在分隔物的孔中的电解质的优异的离子电导率。

[0010] 优选地，热稳定的无机氧化物/聚合物层(或无机氧化物和氮化物/聚合物层)涂覆在多孔聚合物层(例如多孔聚乙烯层或多孔聚丙烯层)的两侧上，而不是仅涂覆在聚合物层的一侧上。已经发现，这种方法在薄且低成本的分隔物中提供了改善的热尺寸稳定性。然而，仅在聚合物层的一侧上具有热稳定层也是有用的。

[0011] 本发明的用于锂蓄电池的分隔物的另一方面涉及分隔物，所述分隔物包括(a)多孔聚合物层，以及(b)在聚合物层的一侧或两侧上的纳米多孔无机氧化物/聚合物复合层，其中纳米多孔层包含无机氧化物(例如，勃姆石、SiO_2)和聚合物，并且其中无机氧化物的微晶尺寸为5nm至25nm。已经发现，这种较小的微晶尺寸产生了较薄的涂层，在具有比比较层(其中无机氧化物的微晶尺寸更大，例如，约80nm)甚至更低的涂层重量的情况下，所述涂层具有更高的内聚强度并且对聚合物层具有更高的粘附。

[0012] 在另一个实施方案中，本发明包括锂蓄电池，所述锂蓄电池包括本发明的改善的分隔物。

[0013] 本发明的另一个方面是制备分隔物的方法，所述方法包括在多孔聚合物层的一个或两个表面上涂覆包含无机氧化物和/或无机氮化物以及一种或多种聚合物的溶液以形成本发明的分隔物。

附图说明

[0014] 当结合附图，参考以下详细描述，将更全面地理解本公开内容的特征和优点，其中：

[0015] 图1是根据按照实施例1制备的本发明的实施方案的作为纳米多孔分隔物的涂层重量的函数的涂层厚度的图。

[0016] 图2是根据按照实施例1制备的本发明的实施方案的作为纳米多孔分隔物的涂层厚度的函数的收缩的图。

[0017] 图3是根据按照实施例2制备的本发明的实施方案的作为纳米多孔分隔物的涂层重量的函数的涂层厚度的图。

[0018] 图4是根据按照实施例2制备的本发明的实施方案的作为纳米多孔分隔物的涂层重量的函数的收缩的图。

[0019] 图5是根据按照实施例2制备的本发明的实施方案的作为纳米多孔分隔物的涂层重量的函数的涂层厚度的图。

[0020] 图6是根据按照实施例2制备的本发明的实施方案的作为纳米多孔分隔物的涂层重量的函数的收缩的图。

[0021] 图7是根据按照实施例3制备的本发明的实施方案的作为纳米多孔分隔物的涂层重量的函数的涂层厚度的图。

[0022] 图8是根据按照实施例3制备的本发明的实施方案的作为纳米多孔分隔物的涂层重量的函数的收缩的图。

[0023] 图9是根据按照实施例3制备的本发明的实施方案的作为纳米多孔分隔物的涂层

重量的函数的涂层厚度的图。

[0024] 图10是根据按照实施例3制备的本发明的实施方案的作为纳米多孔分隔物的涂层重量的函数的收缩的图。

[0025] 图11是根据按照实施例4制备的本发明的实施方案的作为在纳米多孔分隔物中的氮化硼的重量分数的函数的水分含量的图。

具体实施方式

[0026] 本发明的分隔物提供了优异的安全性、较低的成本、较低的厚度以及其它用于锂蓄电池和其它电流产生单元的关键性质。

[0027] 本发明的一个方面涉及用于锂蓄电池的分隔物，所述分隔物包括(a)多孔聚合物层，以及(b)在聚合物层的两侧上的纳米多孔无机氧化物/聚合物复合层，其中纳米多孔层包含勃姆石和一种或多种聚合物，其中一种或多种聚合物在纳米多孔层的固体部分中的体积分数可以为约10％至约50％，并且优选约12％至45％，并且其中勃姆石的微晶尺寸为5nm至90nm。或者，纳米多孔层还可以包含其它无机氧化物(例如，SiO_2)颗粒或氮化物(例如，BN或AlN)颗粒，或其组合。

[0028] 术语“锂蓄电池”可以包括例如其中电活性阳极材料包括锂的蓄电池。这包括但不限于二次锂离子蓄电池或可再充电的锂离子蓄电池、二次锂金属蓄电池和一次锂金属蓄电池或不可再充电的锂金属蓄电池。

[0029] 术语“分隔物”可以包括，例如，蓄电池中的多孔材料，所述多孔材料被插入在蓄电池的阴极与阳极之间以提供防止短路的电绝缘，并且提供用于填充蓄电池的电解质的孔。

[0030] 术语“多孔聚合物层”可以包括，例如，多孔的聚合物材料层，使得它对通过聚合物层的空气流具有渗透性。蓄电池工业通常使用孔隙率计测量该透气性，所述孔隙率计提供了100立方厘米(cc)的空气穿过多孔层的按秒计的时间值。该值通常称为格利数值。蓄电池工业优选分隔物的格利数值尽可能低而不牺牲机械完整性。如用于蓄电池工业中的多孔聚乙烯分隔物或多孔聚丙烯分隔物的透气性的典型格利数值为100秒/100cc至300秒/100cc。对于本发明，多孔聚合物层不包括在蓄电池工业中用作分隔物的任何非织造聚合物层，例如聚酯纤维。

[0031] 术语“纳米多孔”可以包括具有直径直到约100nm的孔的层，优选地，至少90％的孔的直径小于100nm。可以通过水银孔度计法，或者通过层的横截面的扫描电子显微镜(SEM)或透射电子显微镜(TEM)来测量孔的尺寸和相对数量。

[0032] 如本文讨论，纳米多孔层可以存在于衬底、支撑物、层或涂层的两侧上。例如，纳米多孔层可以存在于多孔聚合物层，例如多孔聚乙烯层的两侧上。当纳米多孔层仅存在于多孔聚合物层的一侧上时，也发现了本发明的纳米多孔层的一般益处，但当纳米多孔层存在于多孔聚合物层的两侧上时，总体性能通常是优异的。

[0033] 在相同的总涂层重量情况下，与单侧涂层相比，聚合物层的双侧涂层的优异的性能特征包括在高温下较低的收缩和改善的蓄电池安全性。改善的安全性通常是用于锂蓄电池的分隔物中期望的最重要的性能特征，特别是当蓄电池变得更大并且能量密度更高，并且使用较不安全的蓄电池活性材料以实现更高的能量密度和更低的成本时。

[0034] 具有纳米多孔涂层的多孔聚合物层的双侧涂层的另一个优点是它提供了使每一

侧上的涂层的组成不同的机会。这使得当纳米多孔层面向阳极时和当纳米多孔层面向阴极时能够优化成最佳性能。通常，通过定制在分隔物的任一侧上的陶瓷涂层的制剂和涂层厚度，可以优化：(a)分隔物与具体电极(阳极或阴极)之间的粘附；(b)分隔物与具体电极(阳极或阴极)之间的界面阻抗；(c)迁移物质(例如，来自阴极的溶解的过渡金属离子)的络合。

[0035] 例如，当涂层面向阴极时，特别有用的是涂层耐氧化，特别是在较高的充电电压下，例如高于4.25伏特。这可以例如通过选择纳米多孔层的有机聚合物以耐氧化直到所需的较高电压，例如直到5.0伏特来实现。此外，可以将一侧上的纳米多孔层设计成具有特别小的孔径，例如直径小于10nm的孔，例如通过使用在直径方面初级微晶尺寸小于10nm的勃姆石。应理解，本发明不限于本文提供的实施例。例如，如Sasol的Loscutova等人的PCT/IB2015/000272中描述的表面改性的氧化铝颗粒(包括勃姆石颗粒)可以用于本文描述的分隔物层。该专利申请公开了将这些表面改性的氧化铝分散成纳米尺寸的单颗粒微晶。该参考文献还描述了可以通过在120平面上的X射线衍射测量平均微晶尺寸。作为实例，在根据本发明的实施方案的包括纳米多孔层的分隔物中的无机颗粒的微晶尺寸(或平均微晶尺寸)可以通过以下测量：(i)取纳米多孔层的横截面样品；(ii)对该样品使用TEM或非常高功率的SEM以测量在TEM或SEM图像中随机选择的100个单个初级(无机)颗粒在其最宽维度上的直径/宽度；(iii)排除100个直径/宽度数中的25个最高直径数和25个最低直径数；以及(iv)将微晶尺寸记录为中间50个直径/宽度数的平均值，即测量的颗粒的平均微晶尺寸。由于纳米多孔层中的陶瓷颗粒的孔径直径通常接近用于制备纳米多孔层的陶瓷颗粒(例如勃姆石颗粒)的微晶尺寸，所以对于含有窄的微晶尺寸的陶瓷颗粒的纳米多孔层，孔径直径可以指示陶瓷颗粒的微晶尺寸。然而，对于在纳米多孔涂层中具有不同微晶尺寸的陶瓷颗粒的共混物，涂层的孔径直径通常介于不同的陶瓷颗粒的微晶尺寸直径中间，或是不同陶瓷颗粒的微晶尺寸直径的共混物，而不是反映不同微晶尺寸的各个峰值。以上描述的用于测量微晶尺寸的TEM或SEM方法没有这种限制，因为它分析单个颗粒，而不是共混物，因此是用于本发明的优选方法。这些使用非常小孔径的分隔物配置当抵靠锂金属阳极放置时是有用的，其中非常小尺寸的孔有助于防止锂金属枝晶生长进入和通过分隔物，这降低了电池的循环寿命、容量和安全性。在使用非常小的勃姆石颗粒并且这些勃姆石颗粒中的一些渗透进入聚合物分隔物衬底的孔中的情况下，这在防止锂金属枝晶在分隔物中生长和生长通过分隔物方面特别有用。

[0036] 在另一个实例中，当将此类纳米多孔层抵靠包含硅或锂金属的阳极定位时，可以通过与氟化碳酸乙烯酯反应来改性勃姆石，以便获得改善的循环寿命。这种具有与氟化碳酸乙烯酯共价反应的勃姆石的纳米多孔层也可以抵靠阴极使用，以有助于在电池的高电压操作下，例如在直到5.0伏特的电压下获得优异的稳定性。

[0037] 在其它实例中，孔的直径小于10nm的纳米多孔层可以抵靠阴极定位，以抑制过渡金属(例如镍离子)从阴极扩散至阳极，这降低了电池的循环寿命和其它性能性质。任选地，小于10nm的非常小的勃姆石微晶尺寸可以与该勃姆石与氟化碳酸乙烯酯或其它有机碳酸酯的反应结合，以制备抵靠阴极定位的纳米多孔层，从而减少过渡金属离子从阴极的扩散。

[0038] 术语“勃姆石”是在本领域中已知的。例如，它可以包括经验化学式为$Al_2O_3 \cdot H_2O$，其中x为1.0至2.0的水合氧化铝。本文中与勃姆石可互换使用的另一术语是AlOOH。勃姆石可以通过其独特的傅里叶变换红外光谱(“FTIR”)指纹表征。勃姆石还可以通过其独特的X

射线衍射图和其在3200cm^{-1}附近的羟基基团的双峰的独特的红外光谱表征。勃姆石可以具有大于1.5,甚至直到约2的水分子的x值。然而,商品级的所有粒度的勃姆石通常具有1.0至1.5的x值。x值可以通过以下方式测量:首先将勃姆石在约120℃下干燥1小时以去除表面吸附的水,然后测量当将勃姆石样品加热至1000℃,持续1小时并且由此脱水成无水氧化铝Al_2O_3时发生的水损失。

[0039] 可以用于本发明的聚合物的实例包括但不限于,诸如羟乙基纤维素的纤维素聚合物、乙烯基吡咯烷酮聚合物和共聚物、诸如壳聚糖的多糖、聚环氧乙烷和聚乙烯醇。优选地,单独或组合的聚合物为纳米多孔层提供内聚强度和粘附强度,其在锂蓄电池的电解质中是不溶的,并且在锂蓄电池的使用电压范围内是电化学稳定的。如果需要获得这些性质,一种或多种聚合物可以是交联的。

[0040] 术语“一种或多种聚合物在纳米多孔层的固体部分中的体积分数”是指以无机颗粒/聚合物复合层的固体部分的聚合物含量的体积百分比表示的分数。如下文描述,纳米多孔层具有约30%至约70%的孔隙率%。换而言之,纳米多孔层的大部分体积是空气,而不是固体材料。为了测定一种或多种聚合物在纳米多孔层的固体部分中的体积分数,在固体部分中不包括空气体积(例如,孔)。可以基于材料的相对密度来计算纳米多孔层的聚合物内容物和无机颗粒内容物的体积分数。例如,当无机颗粒仅是密度为3.03g/cc的勃姆石,有机聚合物具有1.3g/cc的密度,并且勃姆石与有机聚合物的重量比为12:1时,勃姆石的体积分数将为83.7%,并且有机聚合物的体积分数将为16.3%。将勃姆石与有机聚合物的重量比改变为4:1导致勃姆石的体积分数为63.2%并且有机聚合物的体积分数为36.8%。如果有机聚合物的密度较低,例如1.1g/cc,则在相同的无机颗粒/聚合物的重量比下其体积分数将高于在1.3g/cc的较高的聚合物密度下的体积分数。为了测定一种或多种有机聚合物在纳米多孔层的固体部分中的体积分数,例如,将纳米多孔层从分隔物上去除(例如通过仔细刮除层而不去除任何聚合物衬底)。然后,将称量的纳米多孔层样品在坩埚中在足够的温度下燃烧,以燃烧有机聚合物,留下陶瓷颗粒的残余物。这提供了经燃烧的陶瓷颗粒的重量。当颗粒仅为勃姆石时,在每个勃姆石分子一个水分子当量的情况下,将经燃烧的残余物的重量除以0.85,以获得在燃烧之前样品中的勃姆石的重量。尽管大多数勃姆石颗粒在燃烧时具有15%的重量损失,但应注意,勃姆石颗粒可以具有不同的重量损失因子,例如0.84或0.82。通过使用热重分析仪记录当加热至900℃或更高温度,直到达到恒定重量时纳米多孔层样品的重量,可以获得相同的信息。如以上描述,勃姆石具有3.03g/cc的密度。大多数有机聚合物具有1.1g/cc至1.4g/cc的密度,但一些聚合物,例如聚偏二氟乙烯(PVdF)具有约1.8g/cc的密度。在通过分析有机聚合物的同一性和重量比已知有机聚合物的密度之后,对于仅有勃姆石的纳米多孔层,可以计算有机聚合物在纳米多孔层的固体部分中的体积%。例如,如果勃姆石的重量百分比为88.9%,并且有机聚合物的重量百分比为11.1%,并且有机聚合物的密度为1.3g/cc,以及颜料:粘合剂的重量比为8:1,则将勃姆石和有机聚合物的重量百分比除以它们的密度得到勃姆石的相对体积百分比为29.34%,并且有机聚合物的相对体积百分比为8.54%。将这些体积百分比归一化至纳米多孔层的固体部分的100%的总体积百分比得到有机聚合物的体积百分比为22.54%。如果纳米多孔层是勃姆石和其它陶瓷颗粒的共混物,或者如果有机聚合物的密度是未知的,则可以进行如本领域已知的其它分析以测量有机聚合物的体积百分比。

[0041] 术语颗粒的“微晶尺寸”是指无机颗粒的初晶或单晶的平均尺寸。这通常使用X射线衍射、透射电子显微镜(TEM)或超高分辨率扫描电子显微镜(SEM)测量。以上引用的Sasol的Loscutova等人的PCT/IB2015/000272提供了使用X射线衍射来测定无机颗粒(例如氧化铝和勃姆石)的晶体的平均尺寸的实例。如之前描述,TEM或SEM方法可以用于测定微晶尺寸。许多无机氧化物颗粒(例如勃姆石颗粒)的形状是近似立方体的,但它们可以具有其它形状,例如片和针。在干燥的固态和溶液中,勃姆石颗粒通常团聚成由许多初级勃姆石颗粒(例如,10个至20个初级颗粒)组成的较大颗粒。本发明的纳米多孔层中的无机颗粒产生与颗粒的微晶尺寸相关的特征,例如孔径直径。

[0042] 在本发明的分隔物的一个实施方案中,聚合物层的两侧上的纳米多孔层的总厚度与分隔物的总厚度的比为10%至80%。可以通过分隔物的横截面的SEM分析来测量这些层的厚度。由于纳米多孔层中的纳米多孔孔径和高体积分数的有机聚合物,已经发现更低限度的纳米多孔层的比例厚度(分隔物的总厚度的约10%,而不是15%或更典型地25%)能够为分隔物在高温下的尺寸稳定性提供优异的改善,这对于改善安全性是需要的。已经发现,纳米多孔层中的纳米多孔孔径和非常高体积分数(例如,约10%至约50%)的有机聚合物的组合提供了可接受的孔隙率%(例如,约30%至约70%)以及电解质的良好的离子电导率。还已经发现,本发明的分隔物在纳米多孔层的总厚度高达分隔物的总厚度的80%的情况下功能良好。

[0043] 在一个实施方案中,分隔物在150℃下持续1小时的热收缩小于5%。可以通过在烘箱中加热1小时之后分隔物面积的变化来测量这种热收缩。这种热收缩的测量可以通过以下进行:在大片的较小部分上标记并且测量正方形或矩形(例如10cm×10cm的正方形)的尺寸和面积之后,将大片的分隔物悬挂在烘箱中。在烘箱中加热之后,测量标记的区域的尺寸和面积的变化%或收缩%。

[0044] 在一个实施方案中,分隔物在200℃下持续1小时的热收缩小于5%。已经发现本发明的纳米多孔分隔物即使在加热至高于聚合物层(例如多孔聚乙烯层)的熔点时也保持其尺寸稳定性。

[0045] 在本发明的分隔物的一个实施方案中,纳米多孔层在两侧上的总涂层重量小于4.5克/平方米(gsm),同时提供分隔物在150℃下持续1小时的热收缩小于5%。应注意,与较高密度的无水氧化铝或氧化铝(其密度为约4g/cc)相比,使用具有约3.03g/cc的较低密度的勃姆石有助于进一步降低热稳定层的涂层重量。较低密度的无机氧化物颗粒成比例地降低了特定厚度和孔隙率%需要的涂层重量。

[0046] 例如,对于基于聚乙烯的分隔物,具有45%孔隙率的4微米厚度的氧化铝/聚合物层通常重约8克/平方米(gsm)。然而,在相同的厚度和孔隙率%下替换成勃姆石(或勃姆石和具有类似密度或较低密度的其它无机颗粒的共混物)将涂层重量降低至约6gsm或更低。本发明的分隔物的纳米多孔层中的高体积分数的聚合物与使用微晶尺寸为5nm至90nm的勃姆石结合,为特定厚度的分隔物层提供了增加的尺寸稳定性。尽管仍然可以使无机颗粒/聚合物层在分隔物中的总厚度为4微米或更高,但为了较低的成本和较低的分隔物总厚度,期望使无机颗粒/聚合物层的厚度尽可能薄,例如共约3微米,同时仍然实现在高温下的优异的尺寸稳定性。在一个实施方案中,分隔物在200℃下持续1小时的热收缩小于5%。

[0047] 在一个实施方案中,具有约3.0g/cc或更低的密度的其它无机氧化物和/或无机氮

化物(例如二氧化硅和氮化硼)可以与勃姆石颜料共混。如以下进一步讨论,这提供了纳米多孔层的较低的总涂层重量和其它期望的性质,例如较低的含水量。

[0048] 在本发明的分隔物的另一个实施方案中,两侧的纳米多孔层的总涂层重量小于3.5克/平方米(gsm),同时提供分隔物在150℃下持续1小时的热收缩小于5%。在一个实施方案中,分隔物在200℃下持续1小时的热收缩小于5%。

[0049] 在本发明的分隔物的一个实施方案中,无机颗粒的微晶尺寸可以是约30nm至约50nm、优选约5nm至约25nm,并且更优选约5nm至约10nm。在一个实施方案中,无机颗粒包括具有约30nm至约50nm的微晶尺寸的勃姆石颗粒。在一个实施方案中,勃姆石的微晶尺寸可以是约5nm至约10nm,并且优选约5nm至约8nm。

[0050] 在本发明的另一个实施方案中,纳米多孔层的孔隙率%为30%至55%。纳米多孔层的孔隙率%可以由干涂层中材料的密度(按g/cc计)计算,假定干涂层为具有0%孔隙率的100%固体涂层,并且将其与涂层的实际密度进行比较。纳米多孔层的实际密度可以通过将其涂层重量(按gsm计)除以其涂层厚度来计算,得到纳米多孔层的密度(按g/cc计)。将纳米多孔层的密度除以相同材料在非多孔层中的经计算的密度,并且乘以100%,得到纳米多孔层中按体积计的固体分数%。从100%减去该值(固体分数%)得到纳米多孔层的孔体积%或孔隙率%。也可以通过水银孔度计法分析来测量孔隙率%。

[0051] 在一个实施方案中,纳米多孔层的孔体积为0.8cc/g至1.0cc/g。可以通过测量纳米多孔层的涂层重量(按gsm计)并且测量纳米多孔层的厚度以确定总cc(按平方米计)来计算孔体积。然后通过将总cc(按平方米计)除以gsm测量的克数来计算孔体积(按cc/g计)。在一个实施方案中,纳米多孔层的孔隙率%为55%至70%。高于该水平的孔隙率%,难以获得对于长期、更安全的锂蓄电池分隔物应用优选的纳米多孔层的内聚强度和粘合强度。

[0052] 在本发明的分隔物的一个实施方案中,一种或多种聚合物在纳米多孔层的固体部分中的体积分数为15%至45%。在一个实施方案中,一种或多种聚合物在纳米多孔层的固体部分中的体积分数为20%至45%。在一个实施方案中,一种或多种聚合物在纳米多孔层的固体部分中的体积分数为25%至45%。

[0053] 在本发明的分隔物的一个实施方案中,纳米多孔层包括平均孔直径为80nm或更小的孔,并且至少70%的孔具有小于80nm的直径。在一个实施方案中,纳米多孔层包括平均孔直径为50nm或更小的孔,并且至少70%的孔具有小于50nm的直径。在一个实施方案中,纳米多孔层包括平均孔直径为25nm或更小的孔,并且至少70%的孔具有小于25nm的直径。

[0054] 在本发明的分隔物的一个实施方案中,分隔物的透气性与不存在任何纳米多孔层的聚合物层的透气性的比为1.0至1.4。如上文描述,该透气性通常在提供格利数值的仪器上测量,所述格利数值为100cc的空气穿过分隔物的秒数。透气性的低水平的增加是由于添加无机氧化物/聚合物层而导致的分隔物中的电解质的离子电导率预期的低的减少的重要指标。如果离子电导率减少太多,这会干扰锂蓄电池的循环倍率性能(rate capability),特别是其功率倍率性质,并且还会干扰锂蓄电池的循环寿命。

[0055] 在本发明的分隔物的一个实施方案中,聚合物层包含聚烯烃。合适的聚烯烃包括但不限于聚乙烯和聚丙烯。聚烯烃聚合物的其它实例包括但不限于,1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和1-辛烯的均聚物,以及其共聚物和三元共聚物,它们单独使用或与一种或多种类型的聚合物组合使用。在一个实施方案中,聚合物层包含聚乙烯。聚合物层可以是“湿法”型,其

通过挤出、随后溶剂萃取以提供孔隙率来制备;或者是“干法”型,其通过挤出、随后拉伸以提供孔隙率来制备。聚乙烯和其它聚合物的各种分子量、密度和立体化学,以及各种熔体流动性质和机械性质,可以用于多孔聚合物层。

[0056] 出于使纳米多孔层的涂覆流体更好地均匀润湿和将纳米多孔层更好地粘附至衬底上的目的,多孔聚合物层可以在对其涂覆纳米多孔层的表面上具有涂层。

[0057] 在分隔物在聚合物层中包含聚乙烯的一个实施方案中,分隔物在120℃下持续1小时的热收缩小于1.0%。在没有本发明的分隔物的纳米多孔层的情况下,具有相当总厚度的聚乙烯分隔物在105℃下的热收缩通常大于1.0%。在一个实施方案中,分离物在120℃下热收缩1小时之后的透气性与分隔物在120℃下热收缩之前的透气性的比为0.8至1.2。这是重要的特征,其允许在120℃的较高温度下真空干燥本发明的基于聚乙烯的分离物,而对透气性和离子电导率没有任何负面影响,并且在一些情况下,由于热处理而对离子电导率具有积极影响。真空干燥有利于降低分隔物的水分含量,用于增加锂蓄电池循环寿命和容量,以及更高的锂蓄电池循环倍率能力。对于聚乙烯分隔物,真空干燥通常在约80℃下进行4小时至24小时,并且对于具有一个或多个无机氧化物/聚合物层的聚乙烯分隔物,真空干燥通常在约90℃下进行。对于本发明的基于聚乙烯的分隔物,能够使用120℃的较高温度和1小时至3小时的较短干燥时间是有用的。

[0058] 在本发明的分隔物的另一个实施方案中,纳米多孔层是聚合物层上的层压层。术语“层压层”是指纳米多孔层不是最初例如通过直接涂覆形成在聚合物层上,反而是在后续步骤中被层压至聚合物层上。例如,将纳米多孔层涂覆在离型衬底上,然后通过层压将该纳米多孔层转移到聚合物层上。这种层压可以任选地包括使用热和/或使用一些有机溶剂以将纳米多孔层粘附至聚合物层上并且有助于离型衬底的后续脱层,而不会干扰层压的多层分隔物的质量。

[0059] 本发明的用于锂蓄电池的分隔物的另一方面涉及分隔物,所述分隔物包括(a)多孔聚合物层,以及(b)在聚合物层的一侧或两侧上的纳米多孔无机颗粒/聚合物复合层,其中纳米多孔层包含无机氧化物(例如,勃姆石),或无机氧化物和无机氮化物(例如,BN或AlN)的共混物,以及聚合物,并且其中无机颗粒的微晶尺寸为约5nm至约25nm,并且优选约5nm至约8nm。在一个实施方案中,纳米多孔层包括具有约25nm或更小的平均孔直径的孔,并且至少约70%的孔具有约25nm或更小的直径。

[0060] 本发明的用于锂蓄电池的分隔物的另一方面涉及分隔物,所述分隔物包括(a)多孔聚乙烯层,以及(b)在聚乙烯层的两侧上的纳米多孔无机颗粒/聚合物复合层,其中纳米多孔层包含勃姆石,或勃姆石和氮化硼的共混物,以及一种或多种聚合物,所述一种或多种聚合物在纳米多孔层的固体部分中的体积分数为约10%至约50%,纳米多孔层在两侧上的总涂层重量为5.5克/平方米或更小,并且分隔物在150℃下持续1小时的热收缩小于5%。在一个实施方案中,纳米多孔层在两侧上的总涂层重量为3.5克/平方米或更小,并且聚乙烯层的厚度为5微米至16微米。

[0061] 在另一个实施方案中,本发明是包含本发明的分隔物的锂蓄电池。

[0062] 本发明的另一方面是制备本发明的分隔物的方法,所述方法包括在多孔聚合物层的一个或两个表面上涂覆包含无机颗粒和一种或多种聚合物的溶液。在一个实施方案中,无机颗粒包括具有5nm至90nm的微晶尺寸的勃姆石颗粒。在一个实施方案中,勃姆石颗粒具

有约5nm至约25nm、优选约5nm至约8nm的微晶尺寸。在一个实施方案中，在干燥之后，一种或多种聚合物在涂层的固体部分中的体积分数为约10％至约50％、优选约12％至约45％，并且更优选约15％至约45％。

[0063] 实施例

[0064] 在以下实施例中描述了本发明的几个实施方案，这些实施方案以例示的方式提供，而非限制的方式。

[0065] 实施例1

[0066] 通过将12份的勃姆石(由Sasol Inc.,Houston,Texas供应的DISPAL 10F4)和1份的壳聚糖(由Sigma-Aldrich,St.Louis,MO供应的脱乙酰基几丁质、聚(D-葡萄糖胺)、中等分子量的多糖)添加至73份的9:1的水:异丙醇中并且搅拌浆料来制备勃姆石浆料。勃姆石的初级粒度为约40nm。使用具有不同线厚度的绕线棒将勃姆石浆料涂覆到12微米厚度的多孔聚乙烯分隔物(由ENTEK,Lebanon,Oregon供应的EP12)的两侧上，以获得两侧的涂层重量范围为约1.2克/平方米(gsm)至约5.2gsm。首先将勃姆石涂层涂覆至聚乙烯分隔物的一侧并且在70℃下的对流烘箱中干燥2分钟。然后将勃姆石涂层涂覆至聚乙烯分隔物的反面未涂覆侧，并且在与第一涂层相同的烘箱加热条件下干燥。

[0067] 12:1的勃姆石颜料与壳聚糖粘合剂的重量比计算为在多孔勃姆石涂层的固体部分中具有15.3体积％的壳聚糖粘合剂。该计算基于勃姆石的比重为3.03g/cc并且壳聚糖的比重为1.4g/cc。

[0068] 在两侧上涂覆勃姆石涂层之前和之后，对聚乙烯分隔物使用Dorsey量规来测量涂层厚度。涂覆之前和之后的厚度值的差是按微米计的涂层厚度另一种测量涂层厚度的方法是在去除两侧上的勃姆石涂层(通过用胶带拉脱涂层或通过用醇浸布擦掉涂层)之前和之后，对经涂覆的分隔物使用Dorsey量规。

[0069] 通过在两侧上涂覆勃姆石涂层之前和之后称量10cm×10cm的聚乙烯分隔物样品来测量涂层重量。涂覆之前和之后的重量的差乘以1,000是按克/平方米(gsm)计的涂层重量。另一种测量涂层重量的方法是在去除两侧上的勃姆石涂层(通过用胶带拉脱涂层或通过用醇浸布擦掉涂层)之前和之后，称量10cm×10cm的经涂覆的分隔物样品。

[0070] 图1示出平均勃姆石涂层厚度和约0.6gsm至约2.6gsm的每侧涂层重量的图。对于两侧涂层，这些数值加倍以得到约1.2gsm至约5.2gsm的总涂层重量范围。两侧的总勃姆石涂层厚度在约1.2微米至约4.4微米改变。如果希望更精确地测量涂层厚度，则可以使用勃姆石涂覆的塑料分隔物的横截面的扫描电子显微镜(SEM)分析。

[0071] 使用SEM分析总涂层厚度显示密度为约1.06gsm/微米的涂层厚度。由此，对于12:1的颜料与粘合剂的比，孔隙率％估计为62％。

[0072] 使勃姆石涂层的成本最小化的一个目的是涂覆需要将热收缩降低至目标值(例如在150℃下的收缩小于5％)的涂层的总重量。图2示出在本实施例的12微米的聚乙烯衬底上使用约1.9微米或更厚的每侧平均涂层厚度获得这种水平的热收缩。对于两侧上的涂层，该数值加倍以得到约3.8微米或更厚的总涂层厚度。基于通过SEM分析测定的勃姆石涂层的密度，在两侧上的约3.8微米的总涂层厚度相当于约4.0gsm的涂层重量。

[0073] 为了勃姆石浆料的更好地润湿和更好的涂层粘附，优选进行聚乙烯衬底的电晕处理。除了绕线涂覆棒以外，还可以使用各种其它涂覆方法，例如但不限于，凹版涂布、丝网印

刷机涂布、反向辊涂布、刮刀涂布和槽模涂布。

[0074] 实施例2

[0075] 通过将12份的勃姆石(由Sasol Inc.,Hamburg,Germany供应的DISPERAL D60)和1份的乙烯基吡咯烷酮共聚物(由Ashland Inc.,Wilmington,DE供应的Soteras CCS级)添加至73份的9:1的水:异丙醇中并且搅拌浆料来制备勃姆石浆料。勃姆石的初级粒度为约75nm。使用具有不同线厚度的绕线棒将勃姆石浆料涂覆到12微米厚度的多孔聚乙烯分隔物(由ENTEK,Lebanon,Oregon供应的EP12)的两侧上,以获得两侧的涂层重量范围为约2.4克/平方米(gsm)至约9.2gsm。首先将勃姆石涂层涂覆至聚乙烯分隔物的一侧并且在70℃下的对流烘箱中干燥2分钟。然后,将勃姆石涂层涂覆到聚乙烯分隔物的反面未涂覆侧,并且在与第一涂层相同的烘箱加热条件下干燥。

[0076] 12:1的勃姆石颜料与乙烯基吡咯烷酮共聚物粘合剂的重量比计算为在多孔勃姆石涂层的固体部分中具有18.7体积%的聚合物粘合剂。该计算基于勃姆石的比重为3.03g/cc并且乙烯基吡咯烷酮共聚物的比重为1.1g/cc。

[0077] 图3示出平均勃姆石涂层厚度和约1.2gsm至约4.6gsm的每侧涂层重量的图。对于两侧涂层,这些数值加倍以得到约2.4gsm至约9.2gsm的总涂层重量范围。两侧的总勃姆石涂层厚度在约2.8微米至约9.0微米改变。

[0078] 如讨论,使勃姆石涂层的成本最小化的一个目的是涂覆需要将热收缩降低至目标值(例如在150℃下持续1小时的收缩小于5%)的涂层的总重量。图4示出在本实施例的12微米的聚乙烯衬底上使用约2.0微米或更厚的每侧平均涂层厚度获得这种水平的热收缩。对于两侧上的涂层,该数值加倍以得到约4.0微米或更厚的总涂层厚度。基于图3,在两侧上约4.0微米的总涂层厚度相当于约3.9gsm的涂层重量。

[0079] 相对于本实施例中的12:1的勃姆石D60:聚合物涂层,在12微米的聚乙烯衬底上也使用绕线棒涂覆8:1重量比的DISPERAL D60与乙烯基吡咯烷酮共聚物在9:1的水:异丙醇中(15%固体)的勃姆石浆料,并且干燥。计算出聚合物粘合剂的体积百分比为25.6%。图5示出平均勃姆石涂层重量和约0.8gsm至约4.2gsm的每侧涂层厚度的图。对于具有8:1的勃姆石颜料:乙烯基吡咯烷酮聚合物粘合剂重量比的这种勃姆石涂层的两侧上的涂层,这些数值加倍以得到约1.6gsm至8.4gsm的范围。相应的两侧的总勃姆石涂层厚度在约1.6微米至约8.2微米改变。图6示出用约2.2微米或更厚的每侧平均涂层厚度获得了在150℃下持续1小时的收缩小于5%。对于两侧上的涂层,该数值加倍以得到约4.4微米或更厚的两侧上的总涂层厚度。基于图5,约4.4微米的总涂层厚度相当于约4.8gsm的涂层重量。

[0080] 实施例3

[0081] 使用实施例2的步骤,制备12:1重量比的DISPAL 25F4勃姆石和乙烯基吡咯烷酮共聚物在9:1的水:异丙醇中(15%固体)的勃姆石浆料。DISPAL 25F4由Sasol,Lake Charles,LA供应并且具有8nm的初级微晶粒度。将该勃姆石浆料涂覆在来自ENTEK的EP12 12微米的聚乙烯衬底上并且干燥,类似于实施例1和实施例2中使用的过程。计算出聚合物粘合剂的体积百分比为18.7%。图7示出平均勃姆石涂层厚度和约0.8gsm至约3.0gsm的每侧涂层重量的图。对于具有12:1的勃姆石颜料:乙烯基吡咯烷酮聚合物粘合剂重量比的这种勃姆石涂层的两侧上的涂层,这些数值加倍以得到约1.6gsm至约6.0gsm的总涂层重量范围。图8示出用约1.8微米或更厚的每侧平均涂层厚度获得了在150℃下持续1小时的收缩小于5%。对

于两侧的涂层，该数值加倍以得到约3.6微米或更厚的两侧上的总涂层厚度。基于图7，约3.6微米的总涂层厚度相当于约3.6gsm。

[0082] 在12微米的聚乙烯衬底上也涂覆8:1重量比的DISPAL 25F4与乙烯基吡咯烷酮共聚物在9:1的水:异丙醇中(15％固体)的勃姆石浆料，并且干燥，类似于实施例1和实施例2中使用的过程。计算出聚合物粘合剂的体积百分比为25.6％。图9示出平均勃姆石涂层厚度和约0.8gsm至约4.7gsm的每侧涂层重量的图。对于具有8:1的勃姆石颜料:乙烯基吡咯烷酮聚合物粘合剂重量比的这种勃姆石涂层的两侧上的涂层，这些数值加倍以得到约1.6gsm至9.4gsm的总涂层重量范围。图10示出用约0.9微米或更厚的每侧平均涂层厚度获得了在150℃下持续1小时的收缩小于5％。对于两侧上的涂层，该数值加倍以得到约1.8微米或更厚的两侧上的总涂层厚度。基于图9，约1.8微米的总涂层厚度相当于约2.9gsm的涂层重量。对于约1.8微米的厚度的勃姆石涂层，基于实施例1中显示的约1.1g/cc的勃姆石涂层的密度，同时考虑8:1的勃姆石颜料:乙烯基吡咯烷酮共聚物的较低的勃姆石重量％和较高的乙烯基吡咯烷酮共聚物重量％以及与壳聚糖相比乙烯基吡咯烷酮共聚物的较低密度，涂层重量应为约2.0gsm。这显示约0.9gsm的勃姆石涂层渗透进入聚乙烯衬底的孔中并且在聚乙烯衬底的孔中干燥，以制备在其表面上具有勃姆石涂层的勃姆石/聚乙烯衬底。在该涂层的8:1的颜料:粘合剂(P:B)比下，孔中约0.9gsm的勃姆石涂层相当于勃姆石/聚乙烯衬底或层的孔中约0.8gsm的勃姆石颗粒。由于将这种勃姆石涂层涂覆在聚乙烯衬底的两侧上，所以约一半或约0.4gsm的勃姆石将渗透并且干燥在聚乙烯衬底的每一侧上的孔中以形成勃姆石/聚乙烯衬底或层，这导致勃姆石涂覆的勃姆石/聚乙烯衬底。

[0083] 使用本实施例的步骤制造了类似的8:1勃姆石涂层，其具有Dispal25F4和代替乙烯基吡咯烷酮共聚物的壳聚糖，以及代替来自Entek的聚乙烯衬底的来自Shenzhen Senior,Shenzhen,China的12微米厚度的聚乙烯衬底，得到1.8gsm的涂层重量。当在150℃下加热1小时时，该涂层具有小于5％的热收缩。当使用用胶带去除勃姆石涂层的步骤时，即使在非常小心的胶带牵拉下，也不可能在不拉脱一些聚乙烯衬底的情况下从10cm×10cm样品上去除勃姆石涂层。这与从实施例1和实施例2以及比较例1和比较例2的聚乙烯衬底上容易且完全去除勃姆石涂层的胶带牵拉结果相反。该结果符合一些勃姆石涂层渗透进入聚乙烯层的孔中并且经干燥后为勃姆石涂层提供了增加的粘合强度和内聚强度，使得在大多数区域胶带牵拉的破坏点在聚乙烯层的表面之下，而不是在聚乙烯表面和聚乙烯表面上的勃姆石涂层的界面处。在胶带牵拉之后，发现聚乙烯层未被干扰的一些区域。从这些区域，发现勃姆石层的附加厚度为约1.8微米。

[0084] 由于胶带牵拉不能从聚乙烯层上干净地去除勃姆石涂层，所以使用甲醇饱和的软布洗涤并且擦掉涂层。洗涤之后的10cm×10cm样品具有0.0757克(g)的重量。再两次甲醇擦洗不改变经洗涤和擦洗的样品的重量。本实施例中使用的聚乙烯衬底不含无机颜料，例如氧化铝或勃姆石。将甲醇洗涤的样品在坩埚中在1000℃的温度下炉内燃烧70分钟，在使勃姆石颜料脱水之后显示0.0045g的无水氧化铝，重量损失为勃姆石颜料重量的15％。使用这一勃姆石至氧化铝的转换因子，通过将氧化铝重量除以0.85，得到勃姆石含量为约0.0053，或在聚乙烯层的孔中的勃姆石颜料为至少约0.53gsm。由于去除表面上的勃姆石涂层的湿擦可能已经去除了聚乙烯层的上部孔中的少量勃姆石涂层，所以孔中的勃姆石颜料的重量可能略微大于0.53gsm。由于在聚乙烯层上有两个涂层，所以来自单个涂层的孔中的勃姆石

的量是该总量的约一半，或约0.27gsm。作为勃姆石涂层渗透进入聚乙烯衬底的孔中的进一步证据，在150℃下加热1小时之后，这种在孔中具有约0.53gsm的勃姆石的“经洗涤的”聚乙烯在两个方向(纵向(MD)和横向(CD))上的尺寸稳定性为54％和36.5％。相反，涂覆之前的聚乙烯衬底显示70％和75.5％的热收缩。由于聚乙烯衬底的孔中的勃姆石颜料而产生这种增加的热稳定性是使用低得多的涂层重量和涂层厚度添加至聚乙烯层的表面在150℃下尺寸稳定性更大的一种解释。为了分析聚合物层的孔中的勃姆石颗粒的存在和量，对于在纳米多孔层中仅有勃姆石颗粒并且在涂覆勃姆石涂层之前聚合物层不含无机颗粒或勃姆石颗粒的情况，可以使用燃烧和/或热重法，在燃烧和/或热重法中，如以上描述去除纳米多孔层的表面涂层并且然后燃烧所有有机聚合物。另一种方法是使用用于测量平均微晶尺寸的TEM或SEM方法来对聚合物层的孔中存在的勃姆石颗粒进行成像，并且同时测定它们的微晶尺寸。将这种方法与以上燃烧和/或热重法结合以定量孔中勃姆石或其它陶瓷颗粒(如果存在)的重量，将提供分隔物中的勃姆石颗粒的重量(按gsm计)。如果需要，用于勃姆石颗粒的已知分析技术，例如FTIR、X射线衍射、热重分析(TGA)、高分辨率光电子能谱(ESCA)和^{27}Al核磁共振(nmr)可以用于进一步确认聚合物层的孔中的勃姆石颗粒的存在和数量。在从聚合物层上去除任何表面涂层之后，用于收集在聚合物层的孔中的陶瓷颗粒(例如勃姆石颗粒)的替代方法将是用热溶剂对聚合物层进行索氏提取，所述热溶剂从聚合物层中溶解聚合物以分离不溶性无机颗粒。除了提供无机颗粒的重量以外，这可以与以上分析方法、燃烧和/或热重分析，以及TEM或SEM方法结合，以确认勃姆石颗粒的存在和数量。纳米尺寸的勃姆石颗粒的这种渗透的一个益处将是对于各种应用(包括制造CCS)制造和销售没有或具有最少表面勃姆石或其它涂层的勃姆石/聚乙烯衬底的能力，其中勃姆石/聚乙烯衬底将具有优于聚乙烯衬底的多种优点，包括但不限于，在高热下大得多的尺寸稳定性、改变的且较小的孔径分布，以及其它益处，例如易于被随后的涂层润湿。勃姆石/聚合物衬底的特别有用的应用的一个实例将是过滤应用，其中在聚合物的孔中的具有和没有各种表面处理的非常小的纳米尺寸的勃姆石颗粒可以提供期望的纳滤和超滤性质(这是在孔中没有勃姆石颗粒的聚合物衬底不具备的)，并且可以适于海水的脱盐。除了聚乙烯之外，其它勃姆石/聚合物衬底也具备这种益处，例如勃姆石/聚丙烯衬底和勃姆石/其它聚烯烃衬底。

[0085] 实施例4

[0086] 使用实施例1的步骤来制备包含按重量计50:50的勃姆石和氮化硼颜料的共混物的纳米多孔分隔物，但用来自Toray Industries,Tokyo,Japan的12微米厚度的多孔聚乙烯分隔物代替Entek聚乙烯分隔物，并且用乙烯基吡咯烷酮聚合物(Sotera CCS)代替壳聚糖。氮化硼颜料是由Momentive Performance Materials供应的NX1。两侧上的总涂层重量为2.5gsm。图11示出与仅具有勃姆石颜料且没有氮化硼的对照相比，本分隔物的降低的含水量。具体地，如图11中示出，在50:50重量比的勃姆石和氮化硼的情况下，在20％ RH下的含水量从仅用勃姆石颜料的值降低了三分之一。

[0087] 比较例1

[0088] 通过将20份的氧化铝颜料(由AnHui Estone Materials TechnologyCo.,Ltd.,Anhui Province,China供应的HJA-0719)和1份的羟丙基纤维素聚合物(由Ashland Inc.,Wilmington,DE供应的Klucel H级)添加至63份的水中并且搅拌浆料来在水中制备氧化铝混合物。这种20:1的颜料与粘合剂的重量比提供了与实施例2中的8:1的颜料与粘合剂的重

量比类似的格利透气性和类似的电解质的离子电导率。降低20:1的重量比具有渐进的负面影响，升高格利透气性和降低离子电导率。氧化铝的初级粒度大于400nm。使用具有不同线厚度的绕线棒将氧化铝混合物涂覆到12微米厚度的多孔聚乙烯分隔物(由ENTEK,Lebanon,Oregon供应的EP12)的两侧上以获得约0.8克/平方米(gsm)至约4.4gsm的两侧总涂层重量范围。首先将氧化铝涂层涂覆至聚乙烯分隔物的一侧并且在70℃下的对流烘箱中干燥2分钟。然后，将氧化铝涂层涂覆至聚乙烯分隔物的反面未涂覆侧，并且在与第一涂层相同的烘箱加热条件下干燥。

[0089] 20:1的氧化铝颜料与羟丙基纤维素聚合物粘合剂的重量比计算为在多孔氧化铝涂层的固体部分中具有13.6体积%的聚合物粘合剂。该计算基于氧化铝的比重为4.0g/cc并且羟丙基纤维素聚合物的比重为1.27g/cc。在约4.4gsm的总涂层重量下，该氧化铝涂层在150℃下持续1小时具有约60%的收缩。

[0090] 比较例2

[0091] 通过将20份的勃姆石颜料(由AnHui Estone Materials TechnologyCo.,Ltd.,Anhui Province,China供应的BG-613)和1份的羟丙基纤维素聚合物(由Ashland Inc.,Wilmington,DE供应的Klucel H级)添加至63份的水中并且搅拌浆料来在水中制备勃姆石混合物。这种20:1的颜料与粘合剂的重量比提供了与实施例2中的8:1的颜料与粘合剂的重量比类似的格利透气性和类似的电解质的离子电导率。降低20:1的重量比具有渐进的负面影响，升高格利透气性和降低离子电导率。勃姆石的初级粒度大于400nm。使用具有不同线厚度的绕线棒将勃姆石混合物涂覆到12微米厚度的多孔聚乙烯分隔物(由ENTEK,Lebanon,Oregon供应的EP12)的两侧上以获得约0.8克/平方米(gsm)至约7.0gsm的两侧总涂层重量范围。首先将勃姆石涂层涂覆至聚乙烯分隔物的一侧并且在70℃下的对流烘箱中干燥2分钟。然后，将氧化铝涂层涂覆至聚乙烯分隔物的反面未涂覆侧，并且在与第一涂层相同的烘箱加热条件下干燥。

[0092] 20:1的勃姆石颜料与羟丙基纤维素聚合物粘合剂的重量比计算为在多孔氧化铝涂层的固体部分中具有10.7体积%的聚合物粘合剂。该计算基于勃姆石的比重为3.03g/cc并且羟丙基纤维素聚合物的比重为1.27g/cc。在约7.0gsm的总涂层重量下，该勃姆石涂层在150℃下持续1小时具有约60%的收缩。

[0093] 表1显示来自实施例1至实施例3的数据的概述。

[0094] 表1

[0095]

实施例	勃姆石类型	初级粒度(nm)	颜料:聚合物粘合剂重量比	聚合物体积%	对于在150 °C下持续1小时的收缩<5%的总涂层重量
1	10F4	40	12:1	15.3%	≥4.0 gsm
2	D60	75	12:1	18.7%	≥3.9 gsm
2	D60	75	8:1	25.6%	≥4.8 gsm
3	25F4	8	12:1	18.7%	≥3.6 gsm
3	25F4	8	8:1	25.6%	≥2.9 gsm

[0096] 使用纳米尺寸的陶瓷颗粒(例如纳米尺寸的勃姆石颗粒)的一个挑战是它们增加的吸水倾向，这是因为与微米尺寸的陶瓷颗粒(例如微米尺寸的氧化铝和微米尺寸的勃姆

石颗粒)相比,它们的表面积大得多。对于对含水量敏感的锂离子电池、锂金属电池和其它电化学电池,分隔物需要具有低含水量,例如在分隔物中具有低于600ppm的水,优选低于300ppm的水,更优选低于100ppm的水,如在仅有多孔聚合物而其中没有陶瓷材料的分隔物中通常发现的。尽管将分隔物在直到80℃下真空干燥可以有助于降低具有纳米尺寸的陶瓷颗粒的分隔物中的水分含量,并且本发明的分隔物具有允许直到90℃至约110℃的甚至更高的真空干燥温度的增加的热稳定性,但分隔物的一些使用者可能优选不进行真空干燥这一额外的步骤。优选具有较高的热稳定性,由使用较低量的陶瓷涂层材料而产生较低的成本,以及较低的陶瓷涂层厚度(包括陶瓷涂层和陶瓷颗粒渗透进入多孔聚合物分隔物层)的本发明的分隔物将包括由使用更疏水的陶瓷颗粒和有机聚合物而产生的分隔物中的较低的水分含量。由本发明的较低的涂层重量而产生的较低量的陶瓷颗粒对于降低分隔物的水分含量具有显著的益处,但如果陶瓷颗粒更疏水并且更不易于吸收水分,则这将更加有用。

[0097] 提供这种降低的水分吸收的一种方法是用疏水材料处理陶瓷颗粒的表面,例如通过使用疏水处理的勃姆石颗粒,特别是如果疏水材料与勃姆石颗粒化学反应并且因此永久结合至勃姆石颗粒上。用于勃姆石颜料的化学改性的合适的疏水材料包括但不限于,有机磺酸、有机碳酸酯和具有疏水基团和反应性基团(例如羧酸和羟基基团)的聚合物,所述反应性基团可以与勃姆石或其它陶瓷颗粒的羟基基团反应。

[0098] 有机磺酸处理的勃姆石颗粒的实例包括Dispal®25SR,其购自Lake Charles,LA的Sasol,勃姆石颜料与对甲苯磺酸通过磺酸基团进行化学反应。该反应在勃姆石颗粒的外表面上留下疏水的对甲苯基团,以使其更不易于吸收水。来自Sasol的甚至更疏水的实例是对十二烷基苯磺酸通过磺酸基团与勃姆石颗粒进行表面反应并且使勃姆石颜料的外表面上具有非常疏水的十二烷基基团。这使得勃姆石颗粒疏水,以便经处理的勃姆石可以分散在烃溶剂中。在Xu等人的第2013/0171500号美国专利申请公开中公开了在分隔物的勃姆石涂层中使用用有机磺酸进行表面处理的勃姆石颗粒。

[0099] 有机碳酸酯处理的勃姆石颗粒的实例包括但不限于,用碳酸乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯作为有机碳酸酯的处理的勃姆石颗粒。除了选择在分子背离勃姆石表面的部分中非常疏水的有机碳酸酯的选项以外,也可以基于挑选向分隔物提供增加的离子电导率的有机碳酸酯来进行选择。在Carlson等人的第8,883,354号美国专利中描述了使用用碳酸乙烯酯进行表面处理的勃姆石颗粒以提供具有增加的电导率的分隔物。

[0100] 在Carlson等人的第9,871,239号美国专利中描述了使用用有机聚合物进行表面处理的勃姆石颗粒以提供分隔物。由于勃姆石分隔物中的初级微晶尺寸和产生的孔径变得更小并且分隔物的离子电导率由于更小的孔径而变得更低,所以有用的是进行表面处理,例如以上描述的三种类型,其可用于增加分隔物的离子电导率以及降低分隔物的含水量。

[0101] 可以通过将前体(例如有机碳酸酯)添加至含有未处理的勃姆石颗粒的浆料中并且将浆料加热至诸如80℃的温度持续足够的时间(例如1小时)以使表面处理材料(例如有机碳酸酯)与勃姆石颗粒反应至期望的表面处理水平来方便地进行制备具有表面处理的疏水材料的陶瓷混合物或浆料。不需要通过干燥过程分离表面处理的勃姆石颗粒,而是浆料可以原样使用,通常在用水和/或溶剂稀释至用于涂覆多孔聚合物衬底的期望的固体%水平之后。如果期望进一步减小陶瓷颗粒(例如勃姆石颗粒)的粒度,和/或使浆料均匀化得更均匀以及在用于涂覆的期望的固体%水平下可能的较低的粘度,则在任何表面处理之前

和/或之后，浆料可以在冲击磨或类似的研磨装置中进一步混合。在Katsen的第5,210,114号美国专利和第5,292,588号美国专利中描述了使用冲击磨来减小和均匀化含有颜料的涂料混合物的实例。

[0102] 尽管已经详细地描述了本发明并且参考本发明的具体实施方案和一般实施方案描述了本发明，但对于本领域技术人员来说，在不背离本发明的主旨和范围的情况下，可以对其进行各种改变和修改是显而易见的。

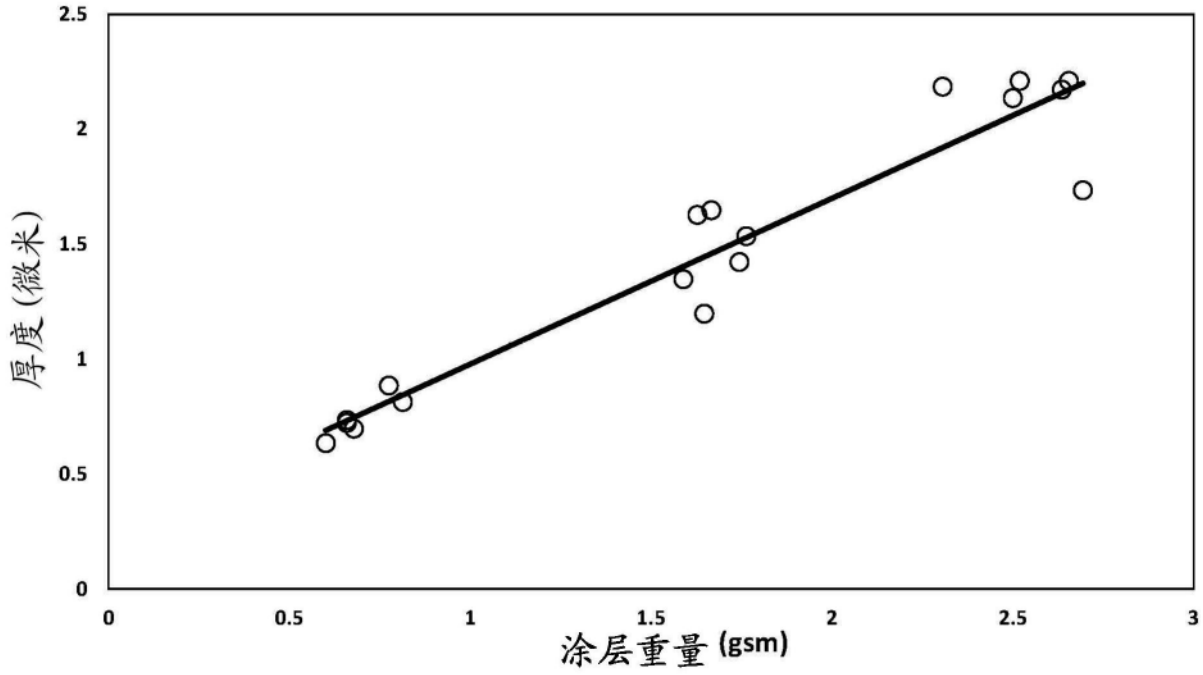

厚度(微米)
涂层重量(gsm)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3

图1

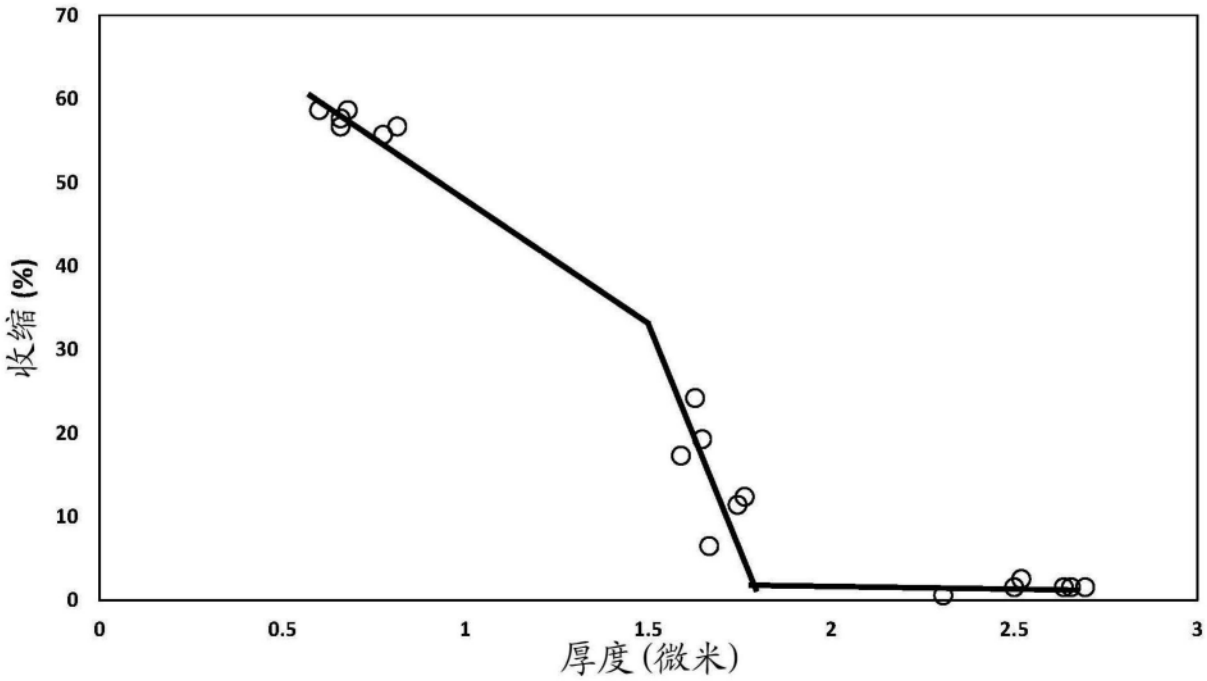

收缩(%)
厚度(微米)
0
10
20
30
40
50
60
70
0.5
1
1.5
2
2.5
3

图2

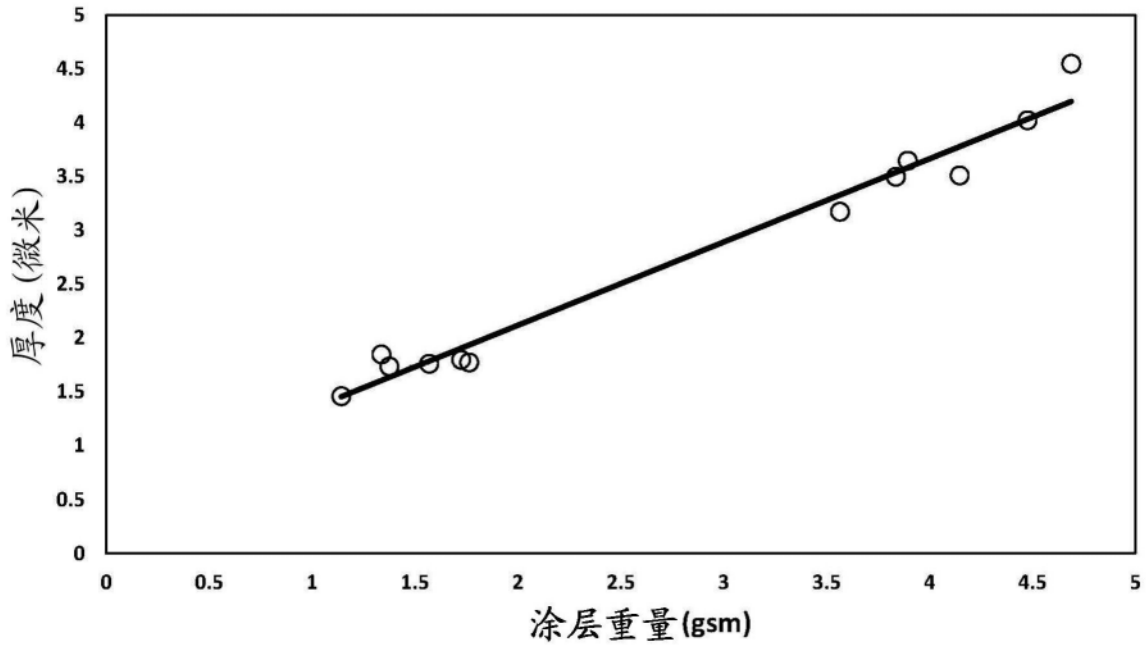

厚度(微米)
涂层重量(gsm)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5

图3

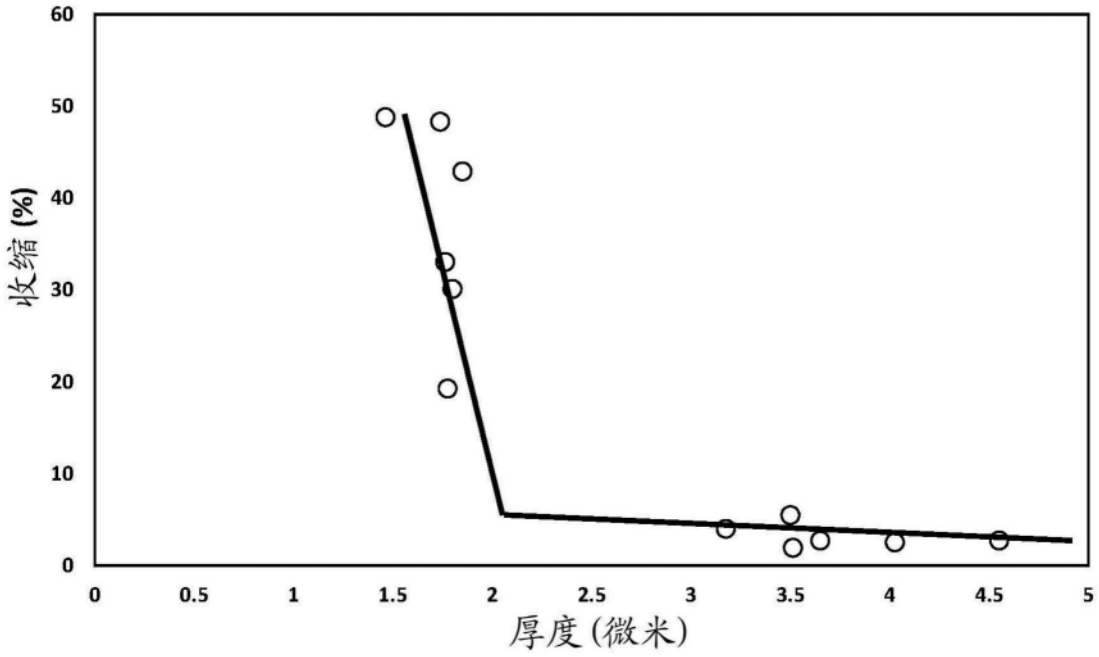

收缩(%)
厚度(微米)
0
10
20
30
40
50
60
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5

图4

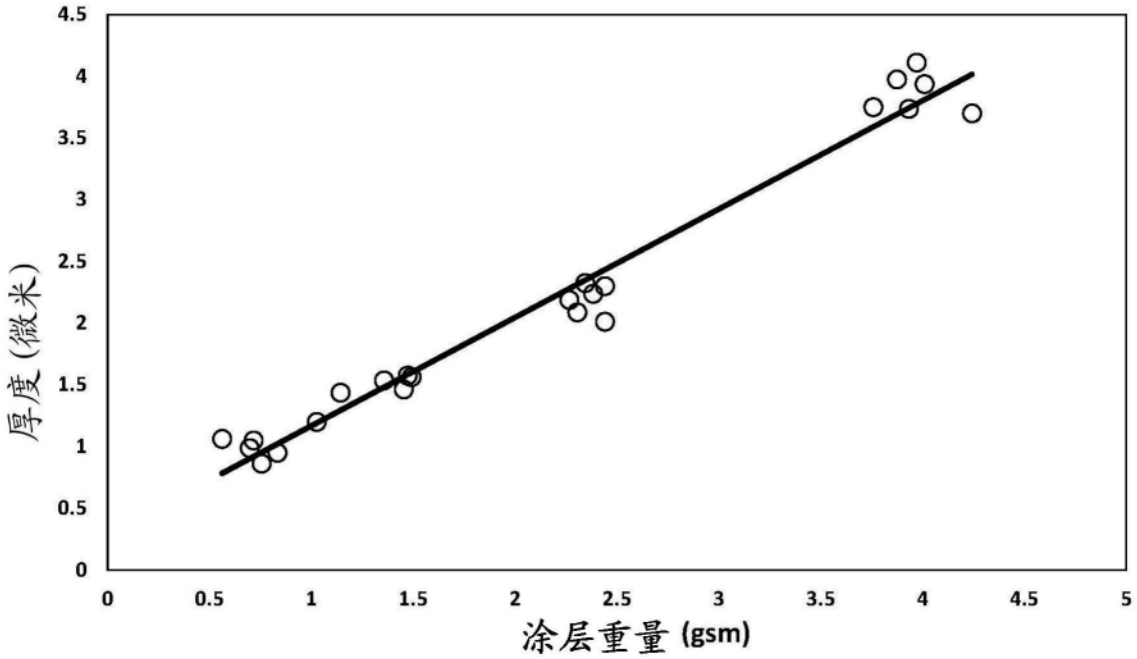

厚度(微米)
涂层重量(gsm)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5

图5

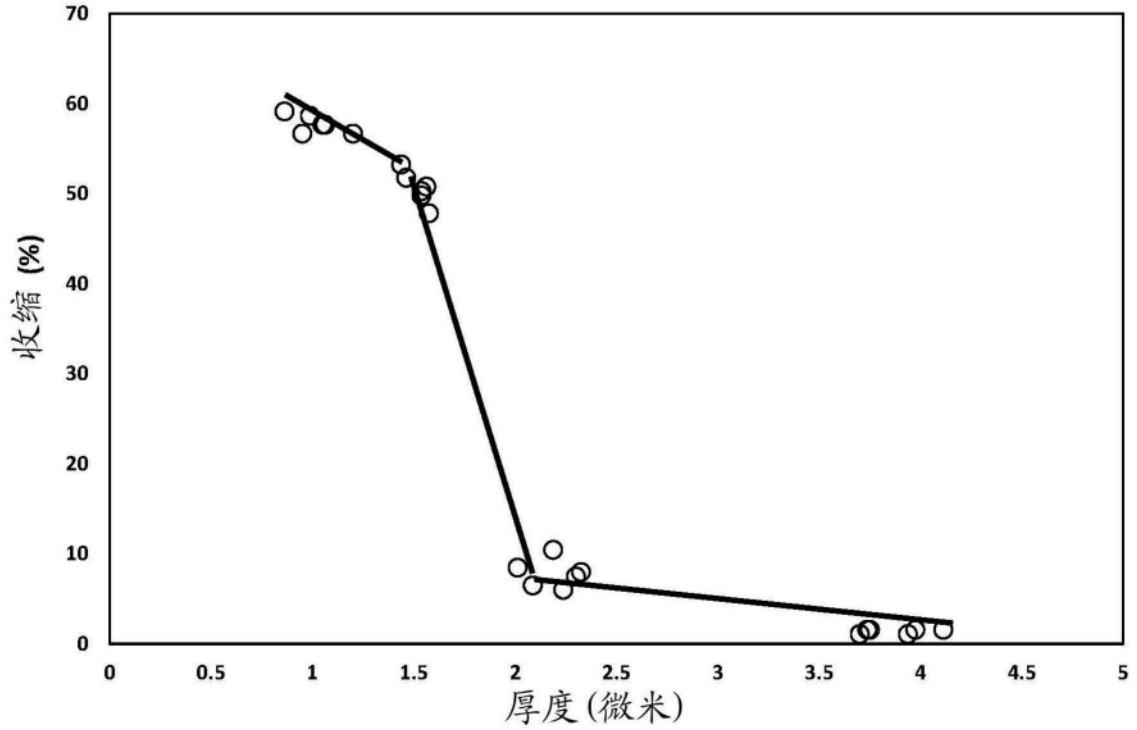

收缩(%)
厚度(微米)
0
10
20
30
40
50
60
70
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5

图6

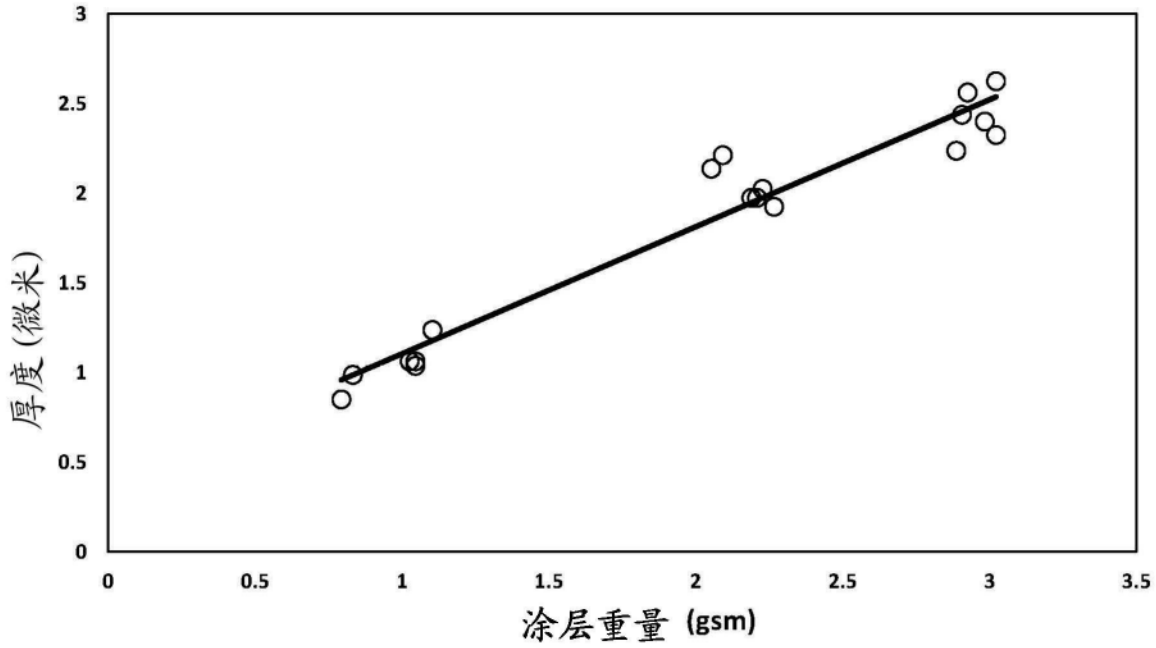

厚度(微米)
涂层重量 (gsm)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5

图7

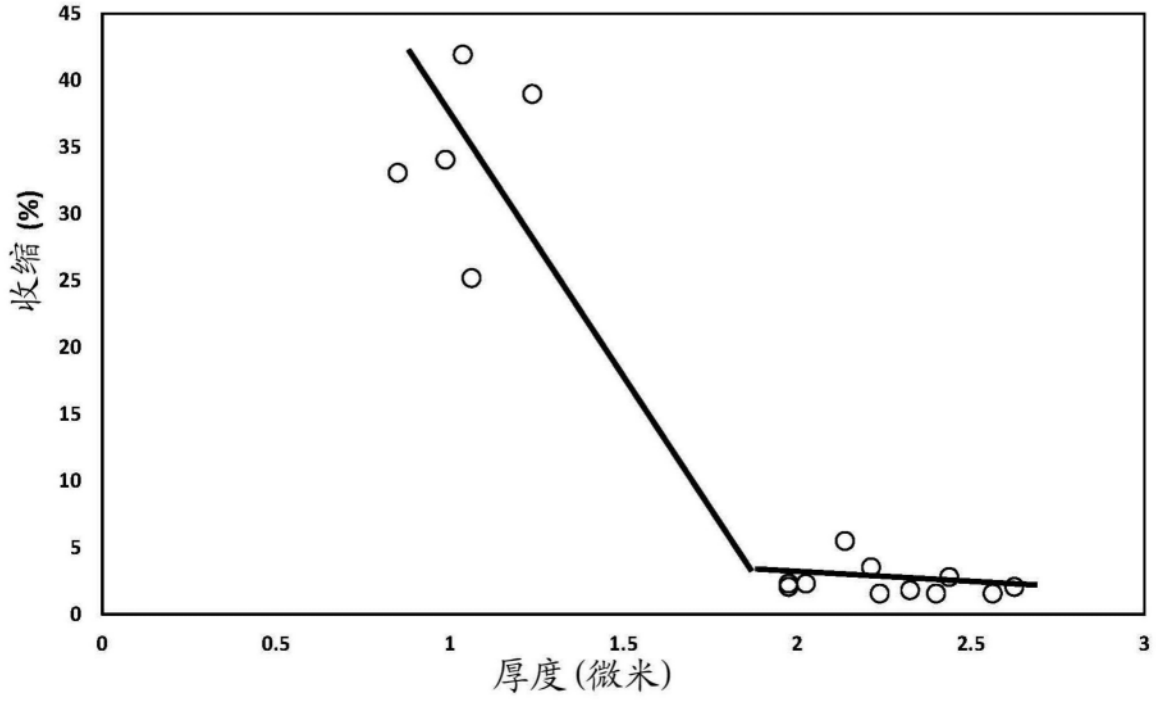

收缩 (%)
厚度(微米)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0.5
1
1.5
2
2.5
3

图8

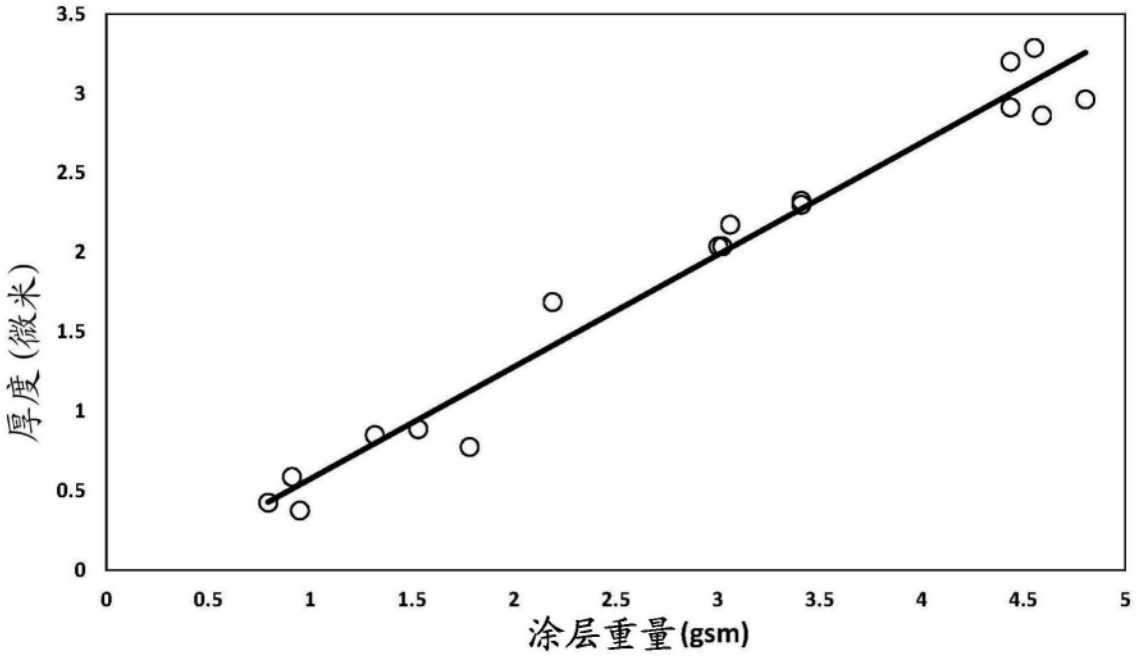

厚度(微米)
涂层重量(gsm)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5

图9

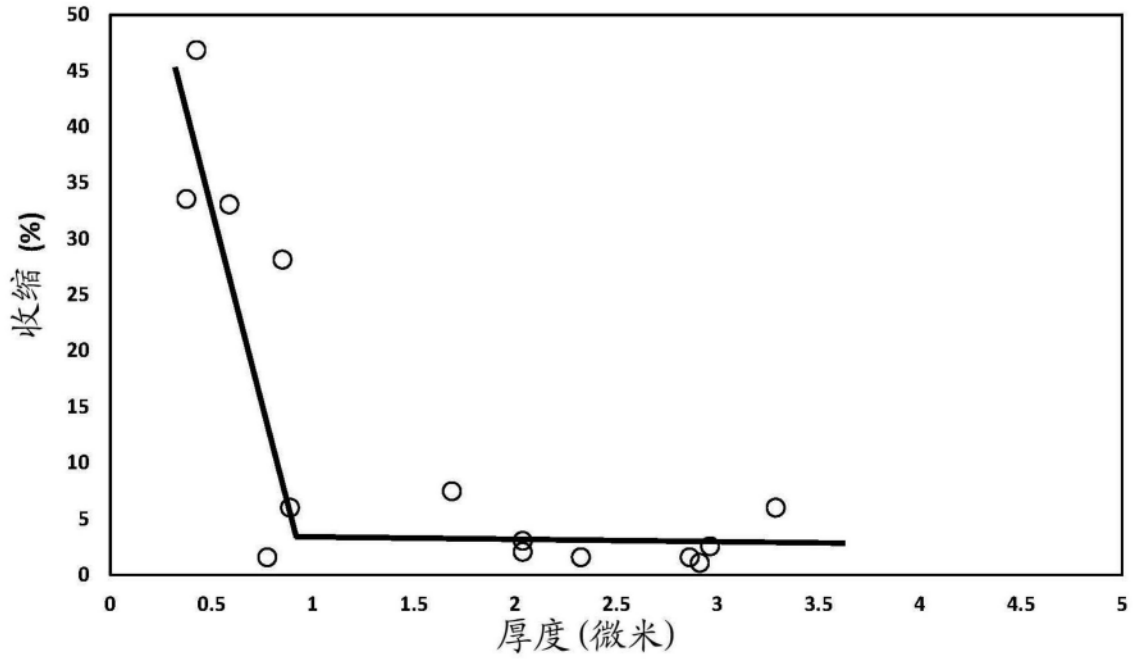

收缩(%)
厚度(微米)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5

图10

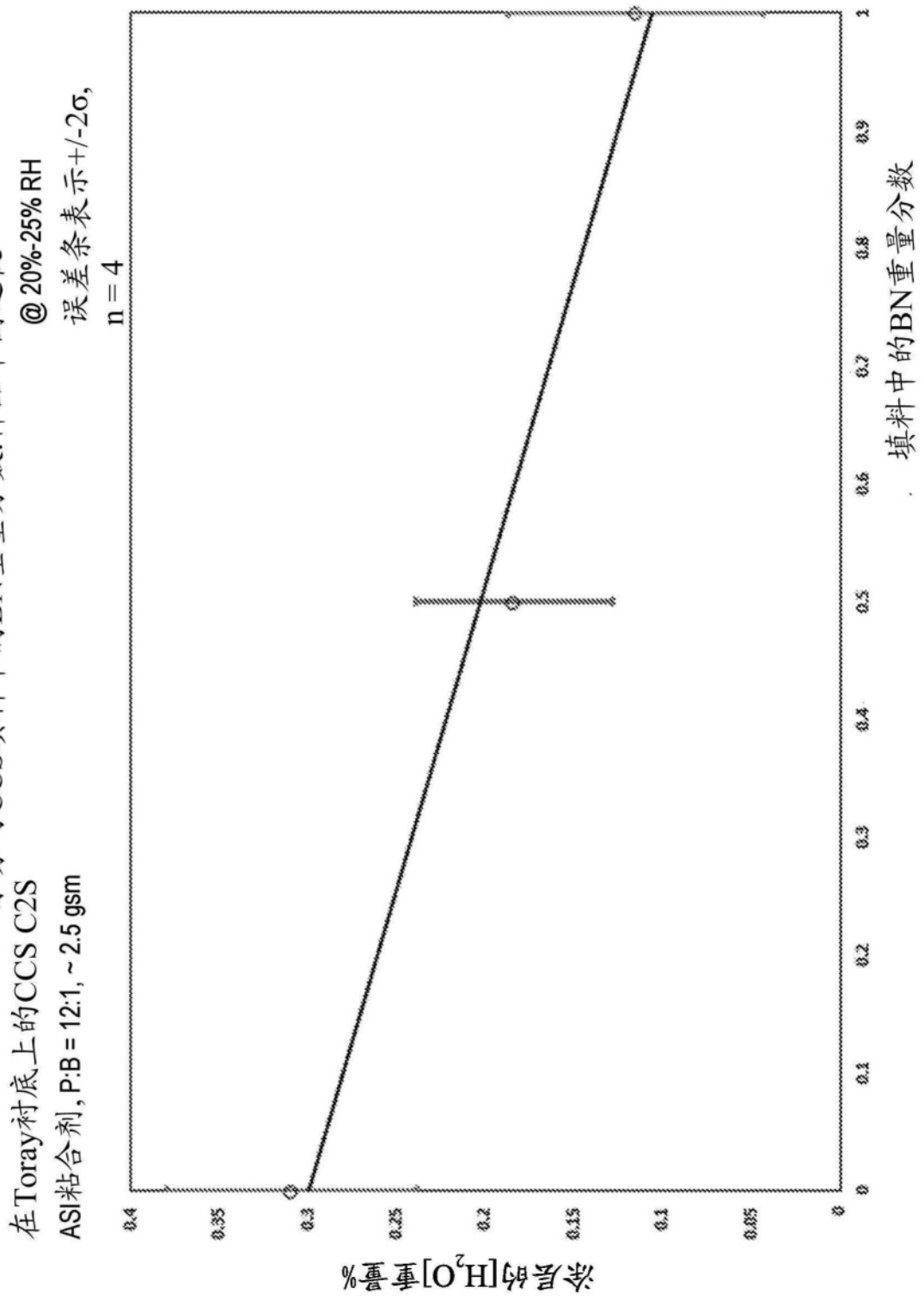

水分与CCS填料中的BN重量分数:样品平衡过夜
在Toray衬底上的CCS C2S
@ 20%-25% RH
ASI粘合剂, P:B = 12:1, ~ 2.5 gsm
误差条表示+/-2σ,
n = 4
冷层的[H2O]重量%
填料中的BN重量分数
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1

图11