

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104956517 A

(43) 申请公布日 2015.09.30

(21) 申请号 201380071932.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013.11.29

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

(30) 优先权数据

1261459 2012.11.30 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015.07.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/060515 2013.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/083545 FR 2014.06.05

(71) 申请人 法商圣高拜欧洲实验及研究中心

地址 法国柯毕沃市艾莎斯大道 18 号米洛斯  
区

(72) 发明人 卡罗琳·利维 纳比尔·纳哈斯

伊夫·布散特-卢

(74) 专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理

有限公司 11291

代理人 黄志华 何月华

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

基于二氧化硅的粉末的用途

(57) 摘要

本发明涉及用于生产锂离子电池的隔离元件的陶瓷氧化物粉末的用途，基于陶瓷氧化物的重量百分比且总量为 100%，所述陶瓷氧化物粉末具有下列化学组成： $\text{SiO}_2 > 85\%$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$ ， $\text{ZrO}_2 < 10\%$ ，其他陶瓷氧化物  $< 5\%$ ；所述陶瓷氧化物粉末具有小于  $40\text{m}^2/\text{g}$  且大于  $5\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积；所述氧化物粉末具有大于 0.8 的球形指数。

1. 陶瓷氧化物粉末用于制造锂离子电池的隔离元件的用途, 基于所述陶瓷氧化物的质量百分比且总量为 100%, 所述陶瓷氧化物粉末具有下列的化学分析:

$\text{SiO}_2 > 85\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$

$\text{ZrO}_2 < 10\%$

其他陶瓷氧化物 < 5%,

所述陶瓷氧化物粉末具有小于  $40\text{m}^2/\text{g}$  且大于  $5\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积,

所述氧化物粉末具有大于 0.8 的球形指数。

2. 如前一项权利要求所述的用途, 其中所述比表面积小于  $30\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 如前一项权利要求所述的用途, 其中所述比表面积小于  $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

4. 如前述权利要求中任一项所述的用途, 其中所述氧化物粉末具有在  $100^\circ\text{C}$  下干燥 4 小时之后所测量的小于 3% 的含水量。

5. 如前一项权利要求所述的用途, 其中所述含水量小于 2%。

6. 如前一项权利要求所述的用途, 其中所述含水量小于 1%。

7. 如前一项权利要求所述的用途, 其中所述含水量小于 0.1%。

8. 如前述权利要求中任一项所述的用途, 其中所述氧化物粉末具有

- 大于 90% 的  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  含量, 和 / 或

- 大于 87% 的  $\text{SiO}_2$  含量, 和 / 或

- 大于 0.2% 且小于 8% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量, 和 / 或

- 大于 1% 且小于 8% 的  $\text{ZrO}_2$  含量, 和 / 或

- 小于 4% 的“其他陶瓷氧化物”的含量。

9. 如前一项权利要求所述的用途, 其中所述氧化物粉末具有

- 大于 95% 的  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  含量, 和 / 或

- 大于 89% 的  $\text{SiO}_2$  含量, 和 / 或

- 大于 2% 且小于 6% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量, 和 / 或

- 大于 3% 且小于 6% 的  $\text{ZrO}_2$  含量, 和 / 或

- 小于 2% 的“其他陶瓷氧化物”的含量。

10.

11. 如前述权利要求中任一项所述的用途, 其中按质量计所述氧化物粉末的小于 10% 的二氧化硅为结晶的。

12. 如前述权利要求中任一项所述的用途, 其中所述氧化物粉末具有的粒径分布满足

$D_{99.5} < 10 \mu\text{m}$ , 和 / 或

$D_{90} < 8 \mu\text{m}$ , 和 / 或

$D_{50} < 2 \mu\text{m}$ , 和 / 或

$(D_{90} - D_{10}) / D_{50} < 10$ 。

13. 如前一项权利要求所述的用途, 其中所述氧化物粉末具有的粒径分布满足

$D_{99.5} < 5 \mu\text{m}$ , 和 / 或

$D_{90} < 2 \mu\text{m}$ , 和 / 或

$D_{50} < 0.5 \mu\text{m}$ , 和 / 或

-  $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} < 5$ 。

14. 一种锂离子电池,包括通过应用如前述权利要求中任一项所述的用途的制造方法所获得的隔离元件。

15. 如前一项权利要求所述的电池,其中所述隔离元件选自隔板、作为由多个膜的叠置组成的隔板的一部分的隔膜、涂覆有一个或多个隔板涂层的隔板和电极涂层。

## 基于二氧化硅的粉末的用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及基于二氧化硅的粉末的新用途，即，用于制造锂离子电池的隔离元件的用途。本发明还涉及由此获得的隔离元件且涉及包含该隔离元件的锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 电池常被用作能源，尤其在便携式电子设备（电话、计算机、还有摄影机和电影摄影机）中的能源，而且用作电动车辆中的能源。在电池中，尤其可以提及的是锂离子电池。

[0003] 这些电池通常由电解液、阳极和阴极组成，两个电极在物理上彼此隔离以便避免任何短路。用于隔离阳极和阴极的屏障由一个或多个隔离元件产生，该隔离元件通常是隔板（separator），可选地涂覆有隔板涂层，或应用到一个或两个电极的电极涂层。

[0004] 美国专利 US 2012/015232、US 2007/117025 和 US 2012/094184 描述了隔离屏障的实施例。

[0005] 关于在电池（尤其是电解液）中所用的产品，隔离屏障必须具有高的离子通透性、良好的机械强度和高的稳定性。

[0006] 通常，隔板包括一个或多个聚合物层，该聚合物层的总厚度通常从几微米至几十微米。一个或多个隔板层还可以包括无机材料的颗粒，该无机材料例如为氧化铝或二氧化硅，例如在 US 6,627,346 中所述。这些无机颗粒被添加作为在隔板的表面处的涂层、或者是在形成一个或多个隔板层的聚合物中的填料的形式，以便显著改善在高温（尤其在电池的失控的情况下）或高冲击的条件下隔板的机械强度，尤其在大体积的电池（例如包括多个单元）中，或者需要更高的能量密度。

[0007] 然而，当隔板包括二氧化硅时，其电解液腐蚀耐性会变小，这限制了锂离子电池的使用寿命。

[0008] 因此，需要包括隔离元件的锂离子电池，其包括二氧化硅且具有更长的使用寿命。

[0009] 本发明的一个目的是至少部分地满足该需求。

### 发明内容

[0010] 根据本发明，通过使用陶瓷氧化物粉末以制造锂离子电池的隔离元件来实现该目的，基于陶瓷氧化物的质量以百分比计且总量为 100%，该陶瓷氧化物粉末具有下列化学分析：

[0011]  $\text{SiO}_2 > 85\%$

[0012]  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$

[0013]  $\text{ZrO}_2 < 10\%$

[0014] 其他陶瓷氧化物 < 5%。

[0015] 该方法的特征在于，所述氧化物粉末具有小于  $40\text{m}^2/\text{g}$  且大于  $5\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积（优选通过 BET 方法测量）。

[0016] 如说明书的其余部分中将更具体地看出，发明人已经发现，该氧化物粉末改善了

电解液腐蚀耐性。另外，发明人观测到，该氧化物粉末改善了氧化物在起始进料中的可分散性和隔离元件（尤其是隔板）的可成形性。

[0017] 优选地，氧化物粉末还包括一种、优选多种以下可选的特征：

[0018] - 氧化物粉末优选具有在 100°C 下干燥 4 小时之后所测量的小于 3%、小于 2%、优选小于 1.5%、优选小于 1%、优选小于 0.8%、优选小于 0.5%、优选小于 0.4%、或甚至小于 0.3%、或甚至小于 0.1% 的含水量。有利地，由此进一步改善了耐腐蚀性。

[0019] - 基于氧化物的质量百分比，氧化物粉末具有大于 90%、优选大于 93%、优选大于 95%、优选大于 97%、或甚至大于 98% 的  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  的含量。

[0020] - 基于氧化物的质量百分比，氧化物粉末具有大于 87%、优选大于 88%、或甚至大于 89% 和 / 或小于 99.8%、或甚至小于 99%、或甚至小于 98%、或甚至小于 95% 的  $\text{SiO}_2$  含量。

[0021] - 基于氧化物的质量百分比，氧化物粉末具有大于 0.05%、或甚至大于 0.2%、或甚至大于 0.5%、或甚至大于 1%、或甚至大于 2%、或甚至大于 3% 和 / 或小于 8%、优选小于 6%、或甚至小于 5% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量。

[0022] - 基于氧化物的质量百分比，氧化物粉末具有大于 0.05%、或甚至大于 0.5%、或甚至大于 1%、或甚至大于 2%、或甚至大于 3%、或甚至大于 4% 和 / 或小于 8%、优选小于 6% 的  $\text{ZrO}_2$  含量。

[0023] - 基于氧化物的质量百分比，氧化物粉末具有小于 4%、优选小于 3%、优选小于 2%、优选小于 1%、或甚至小于 0.5%、或甚至小于 0.1% 的“其他陶瓷氧化物”含量。

[0024] - 基于氧化物的质量百分比， $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5$  的总和占所述“其他陶瓷氧化物”的大于 80%、或甚至大于 90%。

[0025] - 基于氧化物的质量百分比，氧化物粉末具有小于 0.5%、优选小于 0.3%、优选小于 0.2% 或甚至小于 0.1% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量。

[0026] - 基于氧化物的质量百分比，氧化物粉末具有小于 0.5%、优选小于 0.3%、优选小于 0.2% 或甚至小于 0.1% 的  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量。

[0027] - 基于氧化物粉末的质量百分比，氧化物粉末具有小于 0.1%、或甚至小于 0.05%、或甚至小于 0.01%、或甚至小于 0.001% 的金属铁含量。

[0028] - 基于氧化物粉末的质量百分比，氧化物粉末具有小于 0.5%、优选小于 0.1%、或甚至小于 0.05% 的游离碳含量。

[0029] - 基于氧化物粉末的质量百分比，氧化物粉末具有小于 0.5%、优选小于 0.1%、或甚至小于 0.05%、或甚至小于 0.01% 的碳化硅含量。氧化物粉末具有小于  $30\text{m}^2/\text{g}$ 、优选小于  $20\text{m}^2/\text{g}$ 、优选小于  $15\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积。

[0030] - 氧化物粉末具有大于 0.8、优选大于 0.85、或甚至大于 0.9 的球形指数。有利地，由此改善所述粉末的用途。

[0031] - 所述氧化物粉末的按质量计小于 10%、优选小于 5%、优选小于 1% 的二氧化硅是晶体，余量为非晶相。在一个实施方式中，所述氧化物粉末的二氧化硅基本上全部是非晶形式。

[0032] - 所述氧化物粉末的相对密度为大于绝对密度的 98%、或甚至大于绝对密度的 99%、或甚至大于绝对密度的 99.5%。

[0033] - 氧化物粉末具有小于  $10 \mu\text{m}$ 、优选小于  $8 \mu\text{m}$ 、优选小于  $5 \mu\text{m}$ 、更优选小于  $2 \mu\text{m}$  的  $D_{99.5}$  百分位。

[0034] - 氧化物粉末具有小于  $8 \mu\text{m}$ 、优选小于  $5 \mu\text{m}$ 、优选小于  $2 \mu\text{m}$ 、更优选小于  $1 \mu\text{m}$  的  $D_{90}$  百分位。

[0035] - 氧化物粉末具有小于  $2 \mu\text{m}$ 、优选小于  $1 \mu\text{m}$ 、优选小于  $0.8 \mu\text{m}$ 、优选小于  $0.5 \mu\text{m}$  且优选大于  $0.05 \mu\text{m}$ 、优选大于  $0.1 \mu\text{m}$  的  $D_{50}$  百分位。

[0036] - 氧化物粉末具有小于 10、或甚至小于 5 的  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$  比率。

[0037] - 氧化物粉末具有大于  $0.2\text{g/cm}^2$  和 / 或小于  $1\text{g/cm}^2$  的未振实 (untapped) 密度。

[0038] - 在一个实施方式中，氧化物粉末的表面被功能化，例如，以便使所述粉末疏水、或者以便改善其在聚合物中的分散，例如，通过使用基于硅烷或硅氧烷或六甲基二硅氮烷的接枝。

[0039] 隔离元件尤其可以是如下文所述的根据本发明的装置的隔板和 / 或隔膜和 / 或隔板涂层和 / 或电极涂层。

[0040] 本发明还涉及选自隔板、作为由多个膜的叠置组成的隔板的一部分的隔膜、涂覆有一个或多个隔板涂层的隔板、涂覆有电极涂层的阳极和涂覆有电极涂层的阴极的装置，

[0041] - 隔板 (不管是否涂覆) 或隔膜，和 / 或

[0042] - 隔板涂层和 / 或

[0043] - 电极涂层

[0044] (通常“隔离元件”)，在  $500^\circ\text{C}$  下煅烧 2 小时后，基于陶瓷氧化物的质量百分比以及总量为 100%，其具有以下化学分析：

[0045]  $\text{SiO}_2 > 85\%$

[0046]  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$

[0047]  $\text{ZrO}_2 < 10\%$

[0048] 其他陶瓷氧化物  $< 5\%$ ，

[0049] 且值得注意的是，它包括这些氧化物的颗粒，以及其特征在于，这些陶瓷氧化物的颗粒的比表面积小于  $40\text{m}^2/\text{g}$  且大于  $5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0050] 该隔离元件被描述作为“根据本发明”的隔离元件。

[0051] 本发明还涉及一种锂离子电池，包括阳极和阴极 (整体看作“电极”)、以及定位在阳极和阴极之间的隔离屏障，所述隔离屏障包括可选地包括多个隔膜的隔板，以及可选地，一个或多个应用到隔板和 / 或阳极和 / 或阴极的涂层，以隔离阳极和阴极，至少一个选自由所述隔板、所述隔膜和隔板和 / 或电极涂层所形成的群组的隔离元件是根据本发明的隔离元件。

[0052] 本发明还涉及用于制造包括阳极、阴极以及在阳极和阴极之间的隔离屏障的锂离子电池的方法，隔离屏障包括隔板，可选地一个或多个应用到隔板的隔板涂层以及可选地一个或多个应用到阳极和 / 或阴极的涂层以隔离阳极和阴极，至少一个选自由所述隔板、所述隔板的膜和隔板和 / 或电极涂层所形成的群组的隔离元件是根据本发明的隔离元件。

[0053] 定义

[0054] - 表述“颗粒的尺寸”应被理解成意味着通过采用激光粒度仪进行的通常以粒径分布表征给出的颗粒的尺寸。此处所用的激光粒度仪是来自 HORIBA 的 Partica LA-950。

[0055] - 第 10 ( $D_{10}$ )、第 50 ( $D_{50}$ )、第 90 ( $D_{90}$ ) 和第 99.5 ( $D_{99.5}$ ) 百分位或“百分位数”是在粉末的颗粒尺寸的累积颗粒尺寸分布曲线上分别对应于按质量计百分比为 10%、50%、90% 和 99.5% 的颗粒的尺寸，颗粒的尺寸以递增次序分类。例如，按质量计，粉末的 10% 的颗粒具有小于  $D_{10}$  的尺寸以及按质量计 90% 的颗粒具有大于  $D_{10}$  的尺寸。通过使用激光粒度仪所产生的粒径分布的辅助下，可以测定百分位。

[0056] - 表述“粉末的颗粒的最大尺寸”是指所述粉末的第 99.5 ( $D_{99.5}$ ) 百分位。

[0057] - 粉末颗粒的球形指数是所述粉末的颗粒的平均球形指数（算术平均数），颗粒的球形指数等于在其最小直径和其最大直径之间的比率。任何已知的测量方法可以被设想，尤其是粉末的激光粒径分析或者摄影图像观测。

[0058] - 在用氧化物粉末填满限定的体积之后，而不振实所述粉末，通过所注入的物质质量除以所述体积，可以测量氧化物粉末的“未振实密度”。

[0059] - 除非另外指明，否则平均数是算术平均数。

[0060] - 除非另外指明，否则涉及隔离元件的组成的所有百分比为基于 500°C 下燃烧 2 小时之后（以去除有机成分）的陶瓷氧化物的质量百分比。

## 附图说明

[0061] 根据以下的描述和实施例以及研究附图，本发明的其他目的、方面、性能和优点将会呈现，其中，图 1 以横截面示出根据本发明的配备有在电极之间的隔离屏障（在该特别情况下，是隔板的形式）的电池的一部分。

## 具体实施方式

[0062] 图 1 示出电池 2 的一部分，包括隔离屏障 4、阳极 6、在阳极处的集电器 12、阴极 8 和在阴极处的集电器 10。阳极 6、阴极 8 和隔离屏障 4 被浸泡在电解液中，集电器 10 和集电器 12 与电解液接触。阳极 6 和阴极 8 构成电极。

[0063] 用作阳极材料的材料优选选自石墨、钛酸盐（优选钛酸锂）、或选自 Si、 $\text{SiO}_x$ （其中  $0 < x < 2$ ）的基于硅的化合物，对于所述基于硅的化合物可以可选地与基于碳的化合物（例如，石墨）混合。

[0064] 用作阴极材料的材料可以选自  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ ，对于这些材料可以可选地包括一种或多种掺杂剂，如在  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  或  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  中。

[0065] 电解液优选是包括基于碳酸酯、酯和 / 或醚的有机溶剂的溶液，溶剂优选选自碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯、丁二碳酸和碳酸二乙酯，优选地选自  $\text{LiFP}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBOB}$ 、和其混合物的化合物溶解在该溶剂中。

[0066] 隔离屏障 4 包括隔板，以及，可选地，

[0067] - 在隔板的一个大面或两个大面上延伸的隔板涂层，优选完全地将该面覆盖，和 / 或

[0068] - 在一个电极或两个电极上延伸的电极涂层，优选完全地将电极覆盖。

[0069] 根据本发明，至少一个隔离元件，即选自隔板（或隔膜）、隔板涂层和电极涂层的元件，优选构成隔离屏障的全部隔离元件在煅烧后具有如下的组成：

[0070] 基于陶瓷氧化物的质量百分比且总量为 100%：

[0071]  $\text{SiO}_2 > 85\%$

[0072]  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$

[0073]  $\text{ZrO}_2 < 10\%$

[0074] 其他陶瓷氧化物 <5%，

[0075] 这些氧化物的颗粒的比表面积小于  $40\text{m}^2/\text{g}$  且大于  $5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0076] 根据如在 The Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 的第 309 至第 316 页中所描述的 BET (Brunauer Emmet Teller) 方法测量用作原材料的粉末的比表面积，可以容易地评价这些氧化物的颗粒的比表面积。事实上，当它们被装配以形成所述元件时，用于制造所述隔离元件的已知方法实质上并不改变氧化物颗粒的形状。

[0077] 所销售的具有根据本发明所用的粉末的化学分析的化学分析且具有小于  $40\text{m}^2/\text{g}$  且大于  $5\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积的绝大多数粉末在  $100^\circ\text{C}$  下干燥 4 小时之后，具有小于 3% 的含水量。另外，本领域的技术人员知道如何减少该含水量，尤其是减少至小于 3% 的值。在  $400^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$  之间的温度下且在该温度下保持时间大于 2 小时的在空气中的热处理是可以减少氧化物粉末的含水量的手段之一。另一手段在于，在小于  $10^{-1}\text{Pa}$  的压力下，在  $110^\circ\text{C}$  和  $300^\circ\text{C}$  之间的温度下，在真空下使氧化物粉末经受热处理，持续时间通常等于 5 小时。

[0078] 含水量可以如实施例中的描述来测量。

[0079] 尤其当隔离元件是隔板时，隔离元件的开孔孔隙度优选是所述隔离元件的体积的大于 20%、优选大于 30%、优选大于 40%、优选大于 50% 且小于 90%、优选小于 80%、优选小于 70%。

[0080] 通常，根据本发明的隔离元件尤其可以根据以下方法来制造：

[0081] A) 通过添加如上文所限定的氧化物粉末，来制备起始进料，

[0082] B) 所述起始进料被成形以形成所述隔离元件。

[0083] 基于所述起始进料按质量百分比计，起始进料优选包括大于 0.1%、优选大于 1%、优选大于 5%、优选大于 10%、优选大于 20%、或甚至大于 40% 且小于 90%、或甚至小于 80%、或甚至小于 70% 的所述氧化物粉末。

[0084] 氧化物粉末可以例如以颗粒的形式被团聚，以有利于将其引入起始进料。

[0085] 起始进料，尤其是用于制造隔板和 / 或隔膜的起始进料，优选包括聚合物。该聚合物优选地选自聚丙烯腈、聚酰胺、聚酯、纤维素和其混合物，优选地选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、含氟聚合物和聚烯烃、及其混合物，优选地选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯（或 PTFE）、聚偏二氟乙烯（或 PVDF）、聚丙烯、聚乙烯、聚氧丙烯和其混合物。

[0086] 隔板可以根据从现有技术已知的任一技术来制造，例如，如在 US 6,627,346 或 JP2000208123 中的描述的技术。

[0087] 具体而言，隔板可以利用包括下列步骤的方法来制造：

[0088] a) 通过混合聚合物、可选地用于生成多孔结构的添加剂，例如油，以及氧化物粉末来制备悬浮液；

[0089] b) 在超过聚合物的熔化温度的温度下，通常超过所述温度  $20^\circ\text{C}$  至  $60^\circ\text{C}$  的温度下，挤压悬浮液以形成膜；

[0090] c) 优选地，对挤压膜热处理以增大聚合物的结晶度和取向；

[0091] d) 在所述挤压膜中形成多孔结构，以及可选地热处理；

[0092] e) 可选地，干燥所获得的多孔膜。

[0093] 在步骤 c) 中，热处理温度取决于所用的聚合物的性质。例如，对于聚丙烯膜，在 110°C 和 160°C 之间的温度下以及持续时间在 3 秒和 200 秒之间的热处理是高度合适的。

[0094] 在步骤 d) 中，例如，由提取或者去除添加剂可以得到多孔结构。还可以进行其他方法，例如，膜拉伸方法。

[0095] 隔板可由多个叠加的由此制造的多孔膜构成。这些膜可以独立地制备和热压。膜的数量通常可以在 1 和 5 之间。例如，隔板可包括三个叠加的膜。

[0096] 优选地，隔板包括根据本发明的隔膜，其基本上在所述隔板的中心处延伸，尤其是沿着所述隔板的中央面而延伸。

[0097] 隔板优选具有大于 5 μm 且小于 100 μm、或甚至小于 50 μm、或甚至小于 30 μm、或甚至小于 20 μm 的厚度。

[0098] 在一个优选的实施方式中，二氧化硅基本上均匀地分布在所述隔板的体积中。

[0099] 隔板涂层可以根据来自现有技术中的任一技术来制造且应用到隔板。

[0100] 具体而言，隔板涂层可以利用包括下列步骤的方法来制造：

[0101] i- 制备包括氧化物粉末、溶剂和粘合剂的浆料 (slip)，

[0102] ii- 根据本领域的技术人员已知的任一技术，例如，丝网印刷、流延工艺 (doctor blade process)、流延成型或注浆成型，在隔板的表面处沉积所述浆料，且沉积厚度通常在 1 μm 和 560 μm 之间，优选在 2 μm 和 10 μm 之间，

[0103] iii- 干燥。

[0104] 在步骤 i 中，所用的粘合剂尤其可以是树脂、酯，例如，聚丙烯酸乙酯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯、聚丙烯或含氟聚合物（例如聚偏二氟乙烯 (PVDF)）。

[0105] 溶剂例如可以是水、N- 甲基 -2- 吡咯烷酮（或 NMP）、丙酮、二甲苯或氯仿。

[0106] 根据所用的沉积工艺，浆料还可以含有可调节粘度的试剂。在一个实施方式中，浆料不含有该试剂。

[0107] 隔板涂层优选具有大于 1 μm、或甚至大于或等于 3 μm 或甚至大于或等于 5 μm 且小于 15 μm、或甚至小于 10 μm、或甚至小于 8 μm 的厚度。

[0108] 在一个实施方式中，优选地根据本发明，隔板包括分别通过根据本发明的第一隔板涂层和第二隔板涂层所覆盖的第一大面和第二大面。

[0109] 与如上文所述的用于制造隔板涂层的方法相同的方法可以用来制造电极涂层且采用其涂覆一个或两个电极。

[0110] 电极涂层具有大于 1 μm、或甚至大于 3 μm、或甚至大于 5 μm 且优选小于 15 μm、或甚至小于 10 μm、或甚至小于 8 μm 的厚度。

[0111] 根据本发明，主要包括二氧化硅颗粒的氧化物粉末具有小于 40 m<sup>2</sup>/g 且大于 5 m<sup>2</sup>/g 的比表面积。

[0112] 该粉末例如由 Saint-Gobain 以名称 NS-950 和 NS-980 销售。其他二氧化硅粉末可以是适合的，例如，从硅工业得到的二氧化硅粉末。

[0113] 实施例

[0114] 下列实施例出于说明的目的被提供而不限制本发明。

[0115] 对 1000°C 下煅烧 4 小时的粉末进行化学分析，关于含量大于 0.5% 的成分通过 X

射线荧光技术测定,通过 ICP-AES(电感耦合等离子体原子发射光谱法)测定以小于 0.5% 的量存在的成分的含量。

[0116] 利用来自 HORIBA 的 Partica LA-950 激光粒度仪,进行粉末的颗粒的尺寸和第 10 百分位、第 50 百分位、第 90 百分位和第 99.5 百分位的测量。

[0117] 根据如在 The Journal of the American Chemical Society 60 (1938) 的第 309 至第 316 页中所描述的 BET(Brunauer Emmet Teller) 方法来计算粉末的比表面积。

[0118] 通过以下方法来测定粉末的含水量:对质量  $m_1$  的样品进行称重且置于盘中在烘箱中持续 4 小时。在该时段之后,该盘从烘箱中取出然后被置入含有例如硅胶的干燥器中,使得在盘中容纳的粉末的温度降低。在其从烘箱中取出最迟 30 分钟处,测定干燥之后的样品的质量  $m_2$ 。然后计算粉末的含水量,其等于  $100 \cdot (m_1 - m_2) / m_1$ 。

[0119] 通过以下方法测量耐腐蚀性:在 110°C 下的烘箱中将待测试的粉末预先干燥 2 天。3 克的所述粉末然后被引入 Teflon 容器。

[0120] 在氩气下,手套式操作箱(glove box)中,将被用来腐蚀粉末的电解液以下方式来制备:

[0121] -25g 的六氟磷酸锂 LiFP<sub>6</sub> (“>99.99% 电池级”,通过 Sigma-Aldrich 所销售)(LiFP<sub>6</sub> 是在锂离子电池中采用的电解液),

[0122] -109g 的碳酸亚乙酯和

[0123] -88.2g 的碳酸二甲酯

[0124] 被引入具有容量等于 300ml 的铝烧瓶中。该混合物被搅拌 12 小时。

[0125] 还是在手套式操作箱中,15g 的所述混合物被引入盛有待测试的粉末的 Teflon 容器中。Teflon 容器被密封且置于 75°C 下的烘箱持续 14 天以便模拟电池的极端条件。

[0126] 在这些 14 天的结束时,样品被回收,然后液相与固相通过简单倾析来分离。然后,液相在 0.45 μm 的过滤器上过滤以从电解液中去除精细的粉末。

[0127] 然后,2ml 的该滤液被回收,其被置于具有 2ml 的盐酸(在溶液中,按质量计 30%) 的 50ml 小瓶中用于 ICP 分析。电解液也进行 ICP 测量以便充当测量空白。

[0128] ICP 的校准范围在 0 和 200ppm 之间进行。对于各个测试的粉末分析元素 Si。在电解液中发现的硅的量越低,测试的粉末对所述电解液的抗性越高。

[0129] 从利用扫描电子显微镜获得的粉末的图像,测定球形指数。测定至少 500 个颗粒的球形指数,然后所述指数的算术平均值被计算以便测定粉末的球形指数。

[0130] 测试下列粉末:

[0131] - 比较实施例 1 的粉末是在现有技术的隔板中所用的粉末。它是由 Dégussa 所制造的 Aérosil 200 粉末。

[0132] - 比较实施例 2 的粉末是在现有技术的隔板中所用的粉末。它是由 Cabot 所制造的 Cabosil CT-1111G 粉末。

[0133] - 意欲在根据本发明的隔离元件中使用的实施例 3 的粉末为由 Saint-Gobain 销售的 NS-950 粉末,

[0134] - 意欲在根据本发明的隔离元件中使用的实施例 4 的粉末为由 Saint-Gobain 销售的 NS-980 粉末。

[0135] 下表 1 汇总了所测试的粉末的性能:

[0136]

Ex.	比表面 积( m <sup>2</sup> /g )	化学分析 (%)							含水量 ( % )	球形 指数
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> +	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +		
1	200	<0.05	-	-	>99.8	-	>99.8	<0.15	3.4	0.98
2	225	<0.05	<0.05	-	>99.8	-	>99.8	<0.2	3.8	0.98
3	10	3.63	0.17	0.17	89.4	5.07	98.1	1.56	0.6	0.98
4	10	1.07	0.13	0.08	90.3	6.30	97.67	2.12	0.6	0.98

[0137] 表 1

[0138] 在下表 2 中呈现在电解液腐蚀耐性测试之后在电解液中所测量的硅元素的量：

[0139]

实施例	在腐蚀测试之后在电解液中所测量的硅的量 (%)
1	5.2
2	3.9
3	0.07
4	0.2

[0140] 表 2

[0141] 如表 2 中的结果所示,令人惊讶地,在根据本发明的隔离元件中所用的实施例 3 和实施例 4 的二氧化硅粉末具有的在 LiFP<sub>6</sub>电解液中的耐腐蚀性远大于在现有技术的隔离元件中所用的实施例 1 和实施例 2 的二氧化硅粉末的耐腐蚀性。根据实施例 3 的二氧化硅粉末是所有这些中优选的粉末。

[0142] 当前清楚地看出,本发明由此提供了一种用于改善锂离子电池的隔离元件对电解液腐蚀的耐性的手段,其可以改善电池随时间的稳定性和性能。

[0143] 与现有技术的二氧化硅粉末(煅制二氧化硅、沉淀二氧化硅)的再水合性相比,根据本发明所用的氧化物粉末还具有更低的再水合性。该更低的再水合性由此限制了电池中电解液的降解、氢氟酸的形成和气体的生成,因此有助于增加电池的使用寿命。

[0144] 再水合性与在 100°C 下干燥 4 小时的氧化物粉末和在 35°C 和 80% 湿度下在空气中处理 96 小时之后的相同的氧化物粉末之间的含水量的差异是对立的。

[0145] 在下表 3 中呈现实施例的粉末的再水合性:

[0146]

实施例	再水合性 (%)
1	6.2
2	3.9
3	0.5
4	0.5

[0147] 表 3

[0148] 另外,所用的根据本发明的氧化物粉末具有比来自现有技术的二氧化硅粉末(煅制二氧化硅、沉淀二氧化硅)的流动性具有更大的流动性。该更大的流动性改善了处理和可分散性,且由此改善了这些粉末的可加工性。

[0149] 最后,令人意外地,根据本发明的具有大于 0.8 的球形指数的粉末的使用有利地导致所述粉末的颗粒在隔板聚合物中的更均匀分布。

[0150] 当然,本发明不限于所描述的通过示例性和非限制性实施例来提供的实施方式。

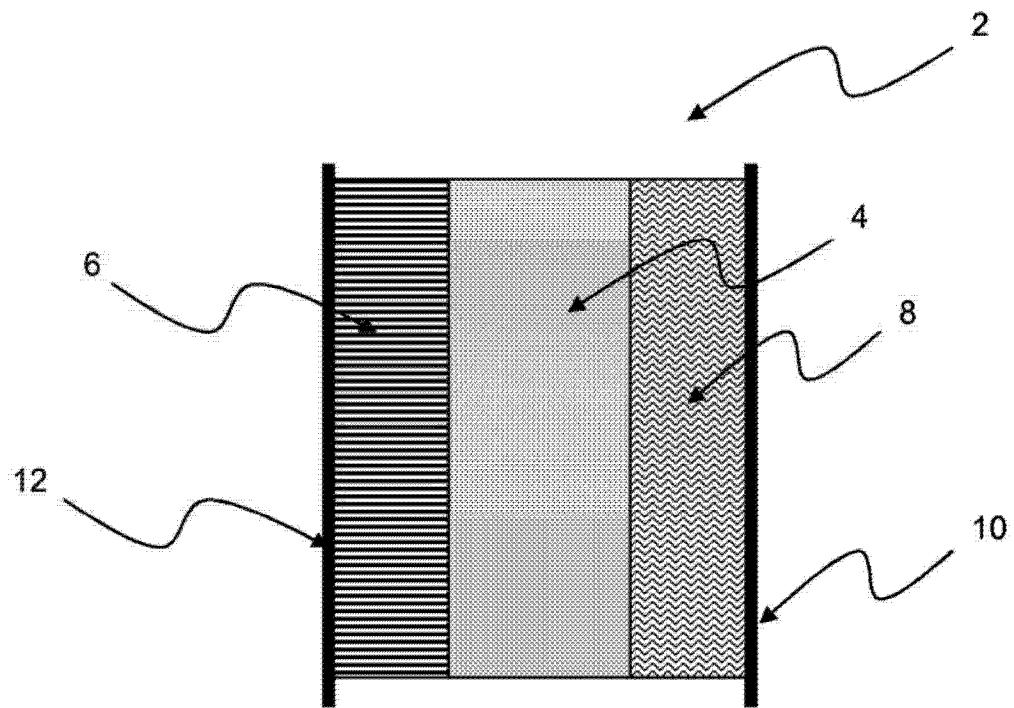


图 1