



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119948687 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 06

(21) 申请号 202480004139.5

(22) 申请日 2024.04.09

(30) 优先权数据

10-2023-0048993 2023.04.13 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2024/004688 2024.04.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/215040 K0 2024.10.17

(71) 申请人 株式会社LG新能源

地址 韩国

申请人 梨花女子大学校产学协力团

(72) 发明人 尹汝朱 南宽祐 金地志 崔仁荣

成东昱 郑邵美 金成峻 金玲何

(74) 专利代理机构 北京市集佳律师事务所

16095

专利代理师 尚光远 赵丹

(51) Int.Cl.

H01M 50/446 (2006.01)

H01M 50/449 (2006.01)

H01M 50/431 (2006.01)

H01M 50/411 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

电化学装置用分隔件和包括其的电化学装置

(57) 摘要

本公开内容提供了电化学装置用分隔件,所述分隔件包括:多孔聚合物基底;和多孔涂层,所述多孔涂层包含经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架(MOF)颗粒、第二金属-有机骨架颗粒和聚合物粘结剂,并且形成在多孔聚合物基底的至少一个表面上,其中第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒中的至少一者包含锆,并且具有引入其中的胺基。

1. 一种电化学装置用分隔件,所述分隔件包括:
多孔聚合物基底;和
多孔涂层,所述多孔涂层包含经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架(MOF)颗粒、第二金属-有机骨架颗粒和聚合物粘结剂,并且形成在所述多孔聚合物基底的至少一个表面上,
其中所述第一金属-有机骨架颗粒和所述第二金属-有机骨架颗粒中的至少一者包含锆,并且具有引入其中的胺基。
2. 根据权利要求1所述的电化学装置用分隔件,其中所述第一金属-有机骨架颗粒和所述第二金属-有机骨架颗粒的根据颗粒尺寸分布(PSD)分析的平均颗粒尺寸(D_{50})各自为300nm或更大且 $10\mu\text{m}$ 或更小。
3. 根据权利要求1所述的电化学装置用分隔件,其中所述第一金属-有机骨架颗粒和所述第二金属-有机骨架颗粒的平均孔径各自为大于5nm且小于200nm。
4. 根据权利要求1所述的电化学装置用分隔件,其中所述第一金属-有机骨架颗粒和所述第二金属-有机骨架颗粒的每单位质量的孔体积各自为 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 或更大且 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 或更小。
5. 根据权利要求1所述的电化学装置用分隔件,其中所述第一金属-有机骨架颗粒和所述第二金属-有机骨架颗粒各自独立地选自 UiO-66-NH_2 、 UiO-67-NH_2 、 NU-1002-NH_2 和 MOF-808-NH_2 。
6. 根据权利要求1所述的电化学装置用分隔件,其中所述第一金属-有机骨架颗粒和所述第二金属-有机骨架颗粒以35:65至45:55的重量比包含在内。
7. 根据权利要求1所述的电化学装置用分隔件,其中所述金属-有机骨架颗粒和所述聚合物粘结剂以80:20至95:5的重量比包含在内。
8. 一种电化学装置,包括:
正极;
负极;和
设置在所述正极与所述负极之间的分隔件,
其中所述分隔件为根据权利要求1至7中任一项所述的电化学装置用分隔件。

电化学装置用分隔件和包括其的电化学装置

技术领域

[0001] 本申请要求于2023年4月13日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2023-0048993号的优先权和权益,其全部内容通过引用并入本文。

[0002] 本公开内容涉及电化学装置用分隔件和包括其的电化学装置。

背景技术

[0003] 电化学装置利用电化学反应将化学能转化为电能,并且近来,已广泛地使用具有高的能量密度和电压、长循环寿命,并且在各种各样的领域中适用的锂二次电池。锂二次电池可以包括用正极、负极和设置在正极与负极之间的分隔件制备的电极组件,并且可以通过将电极组件与电解质液体一起储存在壳体中来制造。

[0004] 当在储存或运行锂二次电池的过程期间,由于内部短路、过充电、暴露于高于运行温度的温度等而发生异常运行时,在锂二次电池中包含的电解质液体被分解的同时,可能产生气体。电池中产生的气体可能导致电池的内阻增加,缩短电池寿命。当产生的气体的量大时,在电池壳体或内部结构中可能导致变形,导致电池着火或爆炸。因此,已进行了关于用于减少产生的气体的量或减少由气体引起的电池体积膨胀的方法的研究。

发明内容

[0005] 技术问题

[0006] 本公开内容旨在提供能够吸附电化学装置中产生的气体的电化学装置用分隔件,和包括其的电化学装置。

[0007] 技术方案

[0008] 本公开内容的一个方面提供了电化学装置用分隔件,分隔件包括:多孔聚合物基底;和多孔涂层,多孔涂层包含经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架(Metal-Organic Framework, MOF)颗粒、第二金属-有机骨架颗粒和聚合物粘结剂,并且形成在多孔聚合物基底的至少一个表面上,其中第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒中的至少一者包含锆(Zr),并且具有引入其中的胺基。

[0009] 第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒的根据颗粒尺寸分布(Particle Size Distribution, PSD)分析的平均颗粒尺寸(D_{50})可以各自为300nm或更大且10 μ m或更小。

[0010] 第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒的平均孔径可以各自为大于5nm且小于200nm。

[0011] 第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒的每单位质量的孔体积可以各自为0.2cm³/g或更大且1.0cm³/g或更小。

[0012] 第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒可以各自独立地选自UiO-66-NH₂、UiO-67-NH₂、NU-1002-NH₂和MOF-808-NH₂。

[0013] 第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒可以以35:65至45:55的重量

比包含在内。

[0014] 金属-有机骨架颗粒和聚合物粘结剂可以以80:20至95:5的重量比包含在内。

[0015] 本公开内容的另一方面提供了电化学装置,包括:正极;负极;和设置在正极与负极之间的分隔件,其中分隔件为根据一个方面的电化学装置用分隔件。

[0016] 电化学装置可以为锂二次电池。

[0017] 有益效果

[0018] 根据本公开内容的电化学装置用分隔件能够在涂层中吸附由电解质液体的分解产生的气体例如二氧化碳,从而防止由气体导致的电化学装置的性能劣化。

具体实施方式

[0019] 在下文中,将更详细地描述本公开内容的各构成要素,使得本领域技术人员可以容易地实施本公开内容,然而,这仅为一个实例,并且本公开内容的权利范围不受以下描述的限制。

[0020] 本说明书中使用的术语“包括/包含”用于列举对本公开内容有用的材料、组成、装置和方法,并且不限于所列举的实例。

[0021] 考虑到独特的制造和材料容差,本说明书中使用的术语“约”和“基本上”用于提及数值或程度的范围或者作为与其接近的含义,并用于防止侵权者不正当地使用提供成帮助理解本公开内容的陈述了精确或绝对的数字的公开内容。

[0022] 本说明书中使用的“电化学装置”可以意指一次电池、二次电池、超级电容器等。

[0023] 本公开内容的一个实施方案提供了电化学装置用分隔件,分隔件包括:多孔聚合物基底;和多孔涂层,多孔涂层包含经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架(MOF)颗粒、第二金属-有机骨架颗粒和聚合物粘结剂,并且形成在多孔聚合物基底的至少一个表面上,其中第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒中的至少一者包含锆(Zr),并且具有引入其中的胺基。

[0024] 多孔聚合物基底为形成有复数个孔的多孔膜,并且可以通过使正极和负极电绝缘来防止短路。例如,当电化学装置为锂二次电池时,多孔聚合物基底可以为允许锂离子穿过,同时阻止正极与负极之间的电接触的离子传导屏障。孔中的至少一些可以形成连接多孔聚合物基底的表面和内部的三维网络,并且流体可以通过孔穿过多孔聚合物基底。

[0025] 作为多孔聚合物基底,可以使用对电解质液体、有机溶剂物理且化学稳定的材料。多孔聚合物基底的实例可以包括树脂,例如聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯)、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚环烯烃、聚醚砜、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰亚胺酰胺、尼龙、聚四氟乙烯、及其共聚物或混合物,但不限于此。优选地,可以使用基于聚烯烃的树脂。基于聚烯烃的树脂可以加工成相对薄的,并且可以允许涂覆浆料容易地涂覆在其上,因此适合于制造具有较高能量密度的电化学装置。

[0026] 多孔聚合物基底可以具有单层或多层结构。多孔聚合物基底包括具有不同熔点(T_m)的两个或更多个聚合物树脂层,并且可以在高温下电池失控期间提供关闭功能。例如,多孔聚合物基底可以包括具有相对高的熔点的聚丙烯层和具有相对低的熔点的聚乙烯层。优选地,多孔聚合物基底可以具有其中聚丙烯、聚乙烯和聚丙烯以此顺序层合的三层结构。由于聚乙烯层随着电池温度升高至高于预定温度而熔化,孔关闭,并且可以防止电池的热

失控。

[0027] 多孔聚合物基底的厚度可以为 $1\mu\text{m}$ 或更大且 $100\mu\text{m}$ 或更小。具体地,多孔聚合物基底的厚度可以为 $10\mu\text{m}$ 或更大且 $90\mu\text{m}$ 或更小、 $20\mu\text{m}$ 或更大且 $80\mu\text{m}$ 或更小、 $30\mu\text{m}$ 或更大且 $70\mu\text{m}$ 或更小、或者 $40\mu\text{m}$ 或更大且 $60\mu\text{m}$ 或更小。优选地,聚合物基底的厚度可以为 $1\mu\text{m}$ 或更大且 $30\mu\text{m}$ 或更小。更优选地,聚合物基底的厚度可以为 $5\mu\text{m}$ 或更大且 $15\mu\text{m}$ 或更小、或者 $8\mu\text{m}$ 或更大且 $13\mu\text{m}$ 或更小。通过将多孔聚合物基底的厚度调节在上述范围内,可以通过在使正极和负极电绝缘的同时使电化学装置的体积最小化来增加电化学装置中包含的活性材料的量。

[0028] 多孔聚合物基底可以包括平均直径为 $0.01\mu\text{m}$ 或更大且 $1\mu\text{m}$ 或更小的孔。具体地,多孔聚合物基底中包括的孔的尺寸可以为 $0.01\mu\text{m}$ 或更大且 $0.09\mu\text{m}$ 或更小、 $0.02\mu\text{m}$ 或更大且 $0.08\mu\text{m}$ 或更小、 $0.03\mu\text{m}$ 或更大且 $0.07\mu\text{m}$ 或更小、或者 $0.04\mu\text{m}$ 或更大且 $0.06\mu\text{m}$ 或更小。优选地,孔的尺寸可以为 $0.02\mu\text{m}$ 或更大且 $0.06\mu\text{m}$ 或更小。通过将多孔聚合物基底的孔的尺寸调节在上述范围内,可以控制整个制造的分隔件的透气率和离子传导率。

[0029] 多孔聚合物基底的透气率可以为10秒/100cc或更大且100秒/100cc或更小。具体地,多孔聚合物基底的透气率可以为10秒/100cc或更大且90秒/100cc或更小、20秒/100cc或更大且80秒/100cc或更小、30秒/100cc或更大且70秒/100cc或更小、或者40秒/100cc或更大且60秒/100cc或更小。优选地,多孔聚合物基底的透气率可以为50秒/100cc或更大且70秒/100cc或更小。当多孔聚合物基底的透气率在上述范围内时,可以在适合于确保电化学装置的输出和循环特性的范围内提供所制造的分隔件的透气率。

[0030] 透气率(秒/100cc)意指100cc的空气在恒定压力下穿过具有预定面积的多孔聚合物基底或分隔件所花费的时间(秒)。透气率可以根据ASTM D 726-58、ASTM D726-94或JIS-P8117使用透气率测试仪(Gurley透气度测定仪)测量。例如,可以使用Gurley的4110N透气度测定仪测量100cc的空气在 0.304kPa 空气的压力或 1.215kN/m^2 水的压力下穿过1平方英寸(或 6.54cm^2)样品所花费的时间。例如,可以使用Asahi Seico Co.,Ltd的EG01-55-1MR测试仪测量100cc的空气在室温下在4.8英寸水的恒定压力下穿过1平方英寸样品所花费的时间。

[0031] 多孔聚合物基底的孔隙率可以为10体积%或更大且60体积%或更小。具体地,多孔聚合物基底的孔隙率可以为15体积%或更大且55体积%或更小、20体积%或更大且50体积%或更小、25体积%或更大且45体积%或更小、或者30体积%或更大且40体积%或更小。优选地,多孔聚合物基底的孔隙率可以为30体积%或更大且50体积%或更小。当多孔聚合物基底的孔隙率在上述范围内时,可以在适合于确保电化学装置的输出和循环特性的范围内提供所制造的分隔件的离子传导率。

[0032] 孔隙率意指孔的体积相对于多孔聚合物基底的总体积的比率。孔隙率可以使用本领域已知的方法测量。例如,孔隙率可以使用利用氮气的吸附的BET(布鲁诺-埃梅特-特勒, Brunauer Emmett Teller)测量方法、毛细管流动孔隙计、或者水或汞渗透法来测量。

[0033] 多孔涂层形成在多孔聚合物基底的至少任一个表面上,并且可以包含金属-有机骨架颗粒和聚合物粘结剂。金属-有机骨架颗粒可以意指单一类型的一种金属-有机骨架,或者聚集以形成规则或不规则颗粒的一种或更多种金属-有机骨架。

[0034] 金属-有机骨架颗粒可以包括虽然彼此相同但至少部分表面经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架颗粒和表面未经改性的第二金属-有机骨架颗粒。或者,金属-有机骨架颗

粒可以包括彼此不同的两种或更多种类型的金属-有机骨架颗粒,并且颗粒中的任一者的表面可以经聚酰亚胺改性并且该颗粒可以称为第一金属-有机骨架颗粒。

[0035] 金属-有机骨架颗粒可以包含包括锆在内的一种或更多种金属离子或金属;以及包括具有胺基的配体在内的一种或更多种有机配体。有机配体中的至少一者可以包含一个或更多个胺基,并且可以与金属离子或金属配位,以使一个或更多个胺基暴露于金属-有机骨架颗粒的表面。例如,第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒中的至少一者包含锆,并且可以具有引入其中的胺基。优选地,第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒二者包含锆,并且具有与锆配位的包含胺基的有机配体。

[0036] 金属-有机骨架的特性可以根据引入的官能团的类型而变化,以及在具有引入其中的胺基的金属-有机骨架中,与气体吸附相关的特性可以是最优异的。例如,与具有引入其中的羧基、磺酸基或羟基的金属-有机骨架相比,具有引入其中的胺基的金属-有机骨架具有更大的比表面积和孔径,从而具有优异的二氧化碳吸附能力。此外,由于胺基充当路易斯碱中心,与不具有胺基的金属-有机骨架颗粒相比,具有胺基的金属-有机骨架颗粒具有优异的针对二氧化碳的吸附能力。与具有极性官能团或疏水性官能团的金属-有机骨架相比,具有胺基的金属-有机骨架可以在存在和不存在水的情况下均提供稳定的二氧化碳吸附能力。例如,与具有引入其中的萘基、硝基或甲氧基的金属-有机骨架相比,具有引入其中的胺基的金属-有机骨架可以提供稳定的针对二氧化碳的吸附能力,因为其可以通过胺基与水或二氧化碳形成氢键。

[0037] 第一金属-有机骨架颗粒的表面经聚酰亚胺改性。第一金属-有机骨架颗粒可以为胺基金属-有机骨架颗粒,并且优选地,可以具有暴露于颗粒表面的一个或更多个胺基。经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架颗粒可以包括其中通过在酰亚胺化反应中利用胺基中的至少一些而形成聚酰亚胺的那些,或者其中通过金属-有机骨架中的除胺基之外的部分而引入聚酰亚胺的那些。经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架可以具有暴露于表面的一个或更多个胺基。与未经改性的颗粒相比,经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架颗粒在用于形成多孔涂层的涂覆浆料中具有优异的分散性和稳定性。包含经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架颗粒的涂覆浆料可以具有降低的沉淀物产生和沉降速度。用涂覆浆料制备的多孔涂层具有较高的每单位厚度的堆积密度,这可以提供改善的对电化学装置中产生的气体的吸附能力。

[0038] 第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒的根据颗粒尺寸分布(PSD)分析的平均颗粒尺寸(D_{50})可以各自为300nm或更大且10 μ m或更小。具体地,各颗粒的平均颗粒尺寸可以为300nm或更大且5000nm或更小、400nm或更大且2000nm或更小、或者500nm或更大且1000nm或更小。通过将金属-有机骨架颗粒的平均颗粒尺寸调节在上述范围内,使多孔涂层的比表面积最大化,并因此,可以制造具有优异的气体吸附能力的分隔件。经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架颗粒可以具有比第二金属-有机骨架颗粒更大的平均颗粒尺寸。具体地,第二金属-有机骨架颗粒的平均颗粒尺寸可以为300nm或更大且1000nm或更小,以及第一金属-有机骨架颗粒可以具有在300nm或更大且10 μ m或更小的范围内的比第二金属-有机骨架颗粒更大的更大平均颗粒尺寸。

[0039] 关于颗粒尺寸分布分析,可以在将金属-有机骨架颗粒分散在分散介质中之后,从颗粒沉降速度的分布(分离速度分布)获得颗粒的平均颗粒尺寸。例如,在将一种或更多种

颗粒分散在分散介质中之后,以规律的时间间隔测量沉淀颗粒的光透射率,并且可以使用从透射曲线获得的颗粒迁移速度和可通过将透射率转化为吸光度获得的最大吸光度的相应颗粒的吸光度来获得颗粒的平均颗粒尺寸。

[0040] 第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒的平均孔径可以各自为大于5nm且小于200nm。具体地,各颗粒中形成的孔的平均直径可以为大于5nm且小于190nm、大于30nm且小于180nm、大于50nm且小于170nm、大于60nm且小于160nm、大于70nm且小于150nm、大于80nm且小于140nm、大于90nm且小于130nm、或者大于100nm且小于120nm。通过将金属-有机骨架颗粒的孔径调节在上述范围内,使多孔涂层的比表面积最大化,并因此,可以制造具有优异的气体吸附能力的分隔件。经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架颗粒可以具有比第二金属-有机骨架更小的平均孔径。具体地,第二金属-有机骨架颗粒的平均孔径可以为35nm或更大且小于200nm,以及第一金属-有机骨架颗粒可以具有在5nm或更大且小于200nm的范围内的比第二金属-有机骨架颗粒更小的平均孔径。第一金属-有机骨架颗粒的平均孔径可以为5nm或更大且小于50nm,优选为7nm或更大且小于30nm。

[0041] 金属-有机骨架颗粒的平均孔径可以为在使用BET比表面积分析仪计算BET模型的过程中测量的值。第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒的每单位质量的孔体积可以各自为 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 或更大且 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 或更小。具体地,各颗粒可以包括 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更大且 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$ 或更小或者 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 或更大且 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 或更小的孔。通过将金属-有机骨架颗粒的孔体积调节在上述范围内,使多孔涂层的比表面积最大化,并因此,可以制造具有优异的气体吸附能力的分隔件。与第二金属-有机骨架颗粒相比,经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架颗粒可以具有更小的每单位质量的孔体积。具体地,第二金属-有机骨架颗粒的孔体积可以为 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 或更大且 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 或更小,以及第一金属-有机骨架颗粒可以具有在 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 或更大且 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 或更小的范围内的比第二金属-有机骨架颗粒更小的孔体积。第一金属-有机骨架颗粒的平均孔径可以为 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 或更大且 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 或更小。

[0042] 与上述孔隙率的测量类似,金属-有机骨架颗粒的每单位质量的孔体积可以使用本领域已知的方法测量。

[0043] 第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒可以各自独立地选自UiO-66、UiO-67、NU-1002和MOF-808。具体地,第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒可以各自独立地选自UiO-66-NH₂、UiO-67-NH₂、NU-1002-NH₂和MOF-808-NH₂。例如,第一金属-有机骨架颗粒可以为经聚酰亚胺改性的UiO-66-NH₂,并且即使在改性之后也可以具有暴露于表面的一个或更多个胺基,以及第二金属-有机骨架颗粒可以为UiO-66-NH₂。

[0044] 多孔涂层可以包含重量比为35:65至45:55的经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架颗粒和未经聚酰亚胺改性的第二金属-有机骨架颗粒。优选地,多孔涂层可以包含重量比为35:65至40:60的第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒。第一金属-有机骨架可以改善涂覆浆料的分散性以改善多孔涂层的堆积密度,以及第二金属-有机骨架可以改善多孔涂层的比表面积。当包含上述重量比的第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒二者时,可以获得其中形成有具有高堆积密度和高比表面积二者的多孔涂层的分隔件。当第一金属-有机骨架颗粒以大于上述比率的数量包含在内时,多孔涂层具有降低的比表面积,这可能降低分隔件的气体吸附的量。

[0045] 聚合物粘结剂可以将多孔涂层中包含的第一金属-有机骨架颗粒、第二金属-有机

骨架颗粒、或者第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒粘合,并且可以向多孔涂层提供粘合强度。

[0046] 聚合物粘结剂可以包括基于丙烯酰基的聚合物粘结剂、基于氟的聚合物粘结剂、或其组合。

[0047] 基于丙烯酰基的聚合物粘结剂可以包含选自以下中的一种或更多种单体作为重复单元: (甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正乙基己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯腈(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸月桂酯和(甲基)丙烯酸十四烷基酯。

[0048] 例如,基于丙烯酰基的聚合物粘结剂可以包含选自以下中的一者或更多者:聚丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、丁苯橡胶、丁腈橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡胶。

[0049] 基于氟的聚合物粘结剂可以为基于聚偏二氟乙烯的聚合物粘结剂。例如,基于氟的聚合物粘结剂可以为选自聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、聚偏二氟乙烯-三氯乙烯(PVDF-TCE)和聚偏二氟乙烯-氯三氟乙烯(PVDF-CTFE)中的一者或更多者,并且具体地,可以为包含聚偏二氟乙烯的共聚物。

[0050] 聚合物粘合剂可以具有颗粒形状。例如,聚合物粘结剂可以具有球形或椭圆形形状,但形状不限于此。聚合物粘结剂的平均颗粒尺寸(D_{50})可以为100nm或更大且500nm或更小。具体地,聚合物粘结剂的平均颗粒尺寸(D_{50})可以为150nm或更大且450nm或更小、200nm或更大且400nm或更小、或者250nm或更大且350nm或更小。优选地,聚合物粘合剂可以为平均颗粒尺寸(D_{50})为200nm或更大且400nm或更小的球形颗粒。通过将聚合物粘结剂颗粒的颗粒尺寸调节在上述范围内,可以同时确保锂离子的迁移路径和多孔涂层对多孔基底的粘合强度。

[0051] 金属-有机骨架颗粒和聚合物粘结剂可以以80:20至95:5的重量比包含在内。金属-有机骨架颗粒包括第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒二者,并且金属-有机骨架颗粒和聚合物粘结剂的重量比可以为85:15、90:10或95:5。通过将金属-有机骨架颗粒和聚合物粘结剂的量调节在上述范围内,可以降低多孔涂层对多孔聚合物基底的粘合性和多孔聚合物基底的热收缩。

[0052] 多孔涂层的堆积密度可以为 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大且 $1.04\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小。通过将多孔涂层的堆积密度调节在上述范围内,可以获得在透气性和电阻方面表现出稳定循环特性的分隔件。

[0053] 多孔涂层可以通过用包含第一金属-有机骨架颗粒、第二金属-有机骨架颗粒、聚合物粘结剂和分散介质的涂覆浆料涂覆多孔聚合物基底的一个表面来形成。例如,分隔件

可以通过将涂覆浆料涂覆在多孔聚合物基底的至少任一个表面上,然后将所得物干燥以除去分散介质来制造。多孔涂层可以通过包括其中第一金属-有机骨架颗粒、第二金属-有机骨架颗粒、或者第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒通过聚合物粘结剂连接的间隙体积而具有多孔结构。多孔涂层可以粘附至多孔聚合物基底以防止多孔聚合物基底的热收缩,同时允许锂离子穿过。

[0054] 涂覆浆料包含分散介质,从而将聚合物粘结剂的至少一部分溶解或分散,并将第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒分散。作为涂覆浆料,可以使用通过控制分散介质的类型或含量而使金属-有机骨架颗粒均匀分散的那些。第一金属-有机骨架颗粒可以通过聚酰亚胺改性而在涂覆浆料中表现出优异的分散性。例如,分散介质可以为选自水、乙醇、丙酮、异丙醇(IPA)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、乙腈、及其组合中的一者。通过使用上述类型的分散介质,可以形成其中第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒均匀分散的多孔涂层。

[0055] 涂覆浆料的粘度可以为20cps或更大且小于100cps。具体地,涂覆浆料的粘度可以为30cps或更大且90cps或更小、或者40cps或更大且80cps或更小。优选地,涂覆浆料的粘度可以为25cps或更大且40cps或更小。当涂覆浆料的粘度为100cps或更大时,变得难以通过多孔聚合物基底上连续涂覆来制造分隔件,并且可能无法确保生产率。

[0056] 通过进一步包含添加剂例如分散剂、表面活性剂、消泡剂、阻燃剂和润湿剂,涂覆浆料可以改善分散性和阻燃性,并改善形成的多孔涂层的均匀性。例如,分散剂可以包括选自油溶性多胺、油溶性胺化合物、脂肪酸、脂肪醇、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、单宁酸和焦性没食子酸中的一者或更多者。使用上述类型的分散剂可以改善涂覆浆料的稳定性,并且可以确保用涂覆浆料形成的多孔涂层的均匀性。

[0057] 基于涂覆浆料的总重量,添加剂可以以0重量%或更大且5重量%或更小的量包含在内。具体地,添加剂可以以0.01重量%或更大且4重量%或更小、0.1重量%或更大且3重量%或更小、或者1重量%或更大且2重量%或更小的量包含在内。优选地,添加剂的含量可以为3重量%或更大且5重量%或更小。通过将添加剂的含量调节在上述范围内,可以实现涂覆浆料中包含的第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒的均匀分散和稳定性。

[0058] 可以通过在形成多孔涂层之后干燥或加热来除去涂覆浆料中包含的分散介质。例如,多孔涂层可以以5ppm或更小的量包含分散介质。优选地,多孔涂层可以由第一金属-有机骨架颗粒、第二金属-有机骨架颗粒和聚合物粘结剂形成。在除去分散介质的过程期间,可以在多孔涂层的表面上或内部形成复数个孔。孔可以包括在第一金属-有机骨架颗粒之间、第二金属-有机骨架颗粒之间、或者第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒之间形成的间隙体积,并且可以通过形成三维网络而具有允许流体穿过的结构。

[0059] 多孔涂层的厚度可以为1 μ m或更大且15 μ m或更小。具体地,多孔涂层的厚度可以为2 μ m或更大且14 μ m或更小、3 μ m或更大且13 μ m或更小、4 μ m或更大且12 μ m或更小、5 μ m或更大且11 μ m或更小、6 μ m或更大且10 μ m或更小、或者7 μ m或更大且9 μ m或更小。优选地,多孔涂层的厚度可以为1 μ m或更大且5 μ m或更小。通过将多孔涂层的厚度调节在上述范围内,使多孔聚合物基底的收缩最小化,并且可以获得对多孔聚合物基底的稳定粘合。

[0060] 电化学装置用分隔件的透气率可以为50秒/100cc或更大且150秒/100cc或更小。

具体地,分隔件的透气率可以为60秒/100cc或更大且140秒/100cc或更小、70秒/100cc或更大且130秒/100cc或更小、80秒/100cc或更大且120秒/100cc或更小、或者90秒/100cc或更大且110秒/100cc或更小。优选地,分隔件的透气率可以为50秒/100cc或更大且80秒/100cc或更小。当分隔件具有在上述范围内的透气率时,可以确保电化学装置的输出、稳定性和循环特性。

[0061] 本公开内容的另一个实施方案提供了电化学装置,包括:正极;负电极;和设置在正极与负极之间的分隔件,其中分隔件为上述实施方案的电化学装置用分隔件。该电化学装置可以通过将包括正极、负极和设置在正极与负极之间的分隔件的电极组件插入到壳体或袋中并将壳体或袋密封来制造。在将壳体或袋密封之前,可以注入电解质液体以用电解质液体浸渍电极组件。壳体或袋的形状没有限制。例如,电化学装置可以为圆柱形、棱柱形、硬币型或袋型锂二次电池。

[0062] 正极和负极可以通过经由涂覆和干燥将电极活性材料涂覆在各集流体的至少一个表面上来形成。作为集流体,可以使用具有导电性而不会对电化学装置引起化学变化的材料。例如,用于正极的集流体可以包括:铝;镍;钛;焙烧碳;不锈钢;其表面经碳、镍、钛、银等处理的铝或不锈钢;等,但不限于此。例如,用于负极的集流体可以包括:铜;镍;钛;焙烧碳;不锈钢;其表面经碳、镍、钛、银等处理的铜或不锈钢;等,但不限于此。集流体可以具有各种各样的形式,例如薄金属板、膜、箔、网、多孔体和泡沫。

[0063] 正极设置有正极集流体和在集流体的至少一个表面上的包含正极活性材料、导体和粘结剂树脂的正极活性材料层。正极活性材料可以包括以下中的一者:层状化合物或者经一种或更多种过渡金属替代的化合物,例如锂锰复合氧化物(LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 等)、锂钴氧化物(LiCoO_2)或锂镍氧化物(LiNiO_2);锂锰氧化物,例如化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (在此,x为0至0.33)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 或 LiMnO_2 ;锂铜氧化物(Li_2CuO_2);钒氧化物,例如 LiV_3O_8 、 LiV_3O_4 、 V_2O_5 或 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$;由化学式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (在此, $\text{M}=\text{Co}$ 、 Mn 、 Al 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 B 或 Ga ,以及 $x=0.01$ 至 0.3)表示的Ni位点型锂镍氧化物;由化学式 $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (在此, $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn 或 Ta ,以及 $x=0.01$ 至 0.1)或 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (在此, $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu 或 Zn)表示的锂锰复合氧化物;其中化学式中的一些Li被碱土金属离子替代的 LiMn_2O_4 ;二硫化物化合物;以及 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$,或者其两种或更多种类型的混合物。

[0064] 负极设置有负极集流体和在集流体的至少一个表面上的包含负极活性材料、导体和粘结剂树脂的负极活性材料层。作为负极活性材料,负极可以包含选自以下中的一种类型:锂金属氧化物;碳例如不可石墨化的碳或基于石墨的碳; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$); Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$);基于硅的材料,例如 Si 、 SiO_x ($0 < x < 2$)、 SiC 和 Si 合金;金属复合氧化物,例如 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me}:\text{Mn}$ 、 Fe 、 Pb 、 Ge ; $\text{Me}':\text{Al}$ 、 B 、 P 、 Si 、周期表的第1族、第2族和第3族的元素、卤素; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$);锂金属;锂合金;基于锡的合金;金属氧化物,例如 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 和 Bi_2O_5 ;导电聚合物例如聚乙烯炔;基于 Li-Co-Ni 的材料;以及钛氧化物,或者其两种或更多种类型的混合物。

[0065] 导体可以为选自石墨、炭黑、碳纤维或金属纤维、金属粉末、导电晶须、导电金属氧化物、碳纳米管、活性炭、和聚亚苯基衍生物中的任一者,或者这些中的两种或更多种类型的导电材料的混合物。碳纳米管具有呈具有纳米尺寸的直径的圆柱体形状的石墨片并且具有 sp^2 键合结构,并且根据石墨片卷起的角度和结构而表现出导体或半导体的特性。碳纳米

管根据形成壁的键的数目而可以分成单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)、双壁碳纳米管(doublewalled carbon nanotube, DWCNT)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT),并且这些碳纳米管可以根据分散体的应用而适当地选择。更具体地,导体可以为选自以下中的一者:天然石墨、人造石墨、超级p(super-p)、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、热裂炭黑、登卡黑(denka black)、铝粉、镍粉、氧化锌、钛酸钾和氧化钛,或者这些中的两种或更多种类型的导电材料的混合物。

[0066] 作为粘结剂树脂,可以使用通常用于电化学装置的电极中的粘结剂树脂。这样的粘结剂树脂的非限制性实例可以包括聚偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯、聚偏二氟乙烯-共聚-三氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙基己酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共聚-乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、聚芳酯、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰乙基普鲁兰、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、普鲁兰、羧甲基纤维素等,但不限于此。

[0067] 电解质液体通过使具有诸如 A^+B^- 的结构盐在有机溶剂中溶解或解离来获得,其中 A^+ 包括由碱金属阳离子例如 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 、或者其组合组成的离子,以及 B^- 包括由阴离子例如 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 或 $C(CF_2SO_2)_3^-$ 、或者其组合组成的离子,有机溶剂由以下组成: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)、二甲基亚砜、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。

[0068] 包括电极组件的电化学装置可以为锂二次电池。电池可以用作单元电池,并且可以用作包括单元电池的电池模块、包括电池模块的电池组和包括电池组作为电源的装置。装置可以包括小型装置,例如计算机、手机和电动工具;以及由电动电机供电的中型至大型装置,例如包括电动车辆(electric vehicle, EV)、混合动力电动车辆(hybrid electric vehicle, HEV)、插电式混合动力电动车辆(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV)等的电动电机车辆;包括电动自行车(E-bike)和电动滑板车(E-scooter)的电动两轮自行车;电动高尔夫球车;以及用于电力存储的系统,但不限于此。

[0069] 本公开内容的另一个实施方案提供了用于制造电化学装置用分隔件的方法,方法包括:在多孔聚合物基底的至少一个表面上形成包含经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架颗粒、第二金属-有机骨架颗粒和聚合物粘结剂的多孔涂层的步骤。用以上提供的实施方案的描述代替与电化学装置用分隔件中描述的内容重叠的内容。

[0070] 多孔涂层的形成的步骤可以包括制备包含第一金属-有机骨架颗粒、第二金属-有机骨架颗粒、聚合物粘结剂和分散介质的涂覆浆料,将涂覆浆料涂覆在多孔聚合物基底上,并将所得物干燥。

[0071] 多孔涂层的形成的步骤还可以包括在将涂覆浆料涂覆在多孔聚合物基底上之前,对多孔聚合物基底的至少一个表面进行电晕放电的步骤。多孔聚合物基底的至少一个表面的电晕放电的步骤防止高温下多孔聚合物基底的表面与涂层的表面之间的结合强度的降低,并且可以防止由电解质引起的聚合物基底的表面与涂层的表面之间的结合强度的降低。

[0072] 电晕放电处理可以为在空气中用0.1kV或更大且10kV或更小的电压对多孔聚合物基底的至少一个表面进行处理。具体地,电晕放电处理可以为在空气中用0.2kV或更大且

9kV或更小、0.3kV或更大且8kV或更小、0.4kV或更大且7kV或更小、0.5kV或更大且6kV或更小、0.6kV或更大且5kV或更小、0.7kV或更大且4kV或更小、0.8kV或更大且3kV或更小、0.9kV或更大且2kV或更小、或者1.0kV或更大且2kV或更小的电压对其进行处理。优选地,电晕放电处理可以为在空气中用1.8kV的电压对其进行处理。通过将电晕放电处理的施加电压调节在上述范围内,在聚合物基底的表面上形成适当数目的官能团,并且可以防止对聚合物基底的表面损伤。

[0073] 多孔涂层的形成的步骤可以包括通过将涂覆浆料施加在多孔聚合物基底上来涂覆多孔聚合物基底。例如,涂层可以使用诸如棒涂机、线棒涂机、辊涂机、喷涂机、旋涂机、喷墨涂布机、丝网涂布机、反向涂布机、凹版涂布机、刀式涂布机、狭缝模涂布机、热熔涂布机、逗号涂布机和直接计量涂布机的方法形成,然而,方法不限于此。优选地,多孔涂层的形成的步骤可以为使用棒涂机或狭缝模涂布机将涂覆浆料同时涂覆在多孔聚合物基底的两个表面上。

[0074] 多孔涂层的形成的步骤可以为通过在将涂覆浆料施加在多孔聚合物基底上之后将涂层干燥或加热来使涂层中包含的分散介质蒸发。分散介质的除去可以在可以仅使涂层中包含的分散介质蒸发而不使涂层中包含的聚合物粘结剂变形的温度下进行。例如,分散介质的除去可以为将涂层在预定温度下加热,但是确保涂层表面的温度不超过60°C。当将涂层在上述条件下加热时,热能首先用于将分散介质加热并使分散介质相变,并且可以不用于使聚合物粘结剂变形。

[0075] 在下文中,将通过具体的实施例和实验例更详细地描述本公开内容。以下实施例和实验例仅用于举例说明的目的,并且本公开内容不受以下实施例和实验例的限制。

[0076] 实施例1

[0077] 涂覆浆料的制备

[0078] 作为金属-有机骨架颗粒,使用UiO-66-NH₂(平均颗粒尺寸(D₅₀):1μm,平均孔径:7nm,孔体积:0.8cm³/g)。通过使金属-有机骨架的表面的胺基与聚酰亚胺的酸酐反应来制备经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架颗粒。

[0079] 在室温(25°C)下向100mL蒸馏水中以8:5:1的重量比引入基于丙烯酰基的聚合物粘结剂(Toyo Ink,Co.,Ltd.,CSB130,固体含量40%,平均颗粒尺寸(D₅₀)177nm)、羧甲基纤维素(GL CHEM,SG-L02)和润湿剂,并向其中引入12g经聚酰亚胺改性的第一金属-有机骨架颗粒和18g未经聚酰亚胺改性的第二金属-有机骨架颗粒((第一金属-有机骨架+第二金属-有机骨架):聚合物粘结剂之间的重量比为95:5)。使用振荡器将混合物搅拌60分钟以制备涂覆浆料。

[0080] 多孔聚合物基底的制备

[0081] 作为多孔聚合物基底,使用具有20cm×30cm的尺寸和9μm的厚度的聚乙烯膜(MI:0.2g/10分钟,T_m:135°C,孔隙率:45%,平均孔尺寸:45nm)。

[0082] 分隔件的制造

[0083] 使用棒涂机将涂覆浆料涂覆在聚乙烯膜的两个表面上以形成各涂覆厚度为3μm的涂层。

[0084] 通过向形成有涂层的聚乙烯膜施加低温气流将除去分散介质的过程重复5次,并因此,制造了总厚度为15μm的分隔件。

[0085] 实施例2

[0086] 以与实施例1中相同的方式制造分隔件,不同之处在于,当制备涂覆浆料时,添加10.5g第一金属-有机骨架颗粒和19.5g第二金属-有机骨架颗粒。

[0087] 比较例1

[0088] 以与实施例1中相同的方式制造分隔件,不同之处在于,当制备涂覆浆料时,添加18g第一金属-有机骨架颗粒和12g第二金属-有机骨架颗粒。

[0089] 比较例2

[0090] 以与实施例1中相同的方式制造分隔件,不同之处在于,当制备涂覆浆料时,添加9g第一金属-有机骨架颗粒和21g第二金属-有机骨架颗粒。

[0091] 比较例3

[0092] 以与实施例1中相同的方式制造分隔件,不同之处在于,当制备涂覆浆料时,添加6g第一金属-有机骨架颗粒和24g第二金属-有机骨架颗粒。

[0093] 比较例4

[0094] 以与实施例1中相同的方式制造分隔件,不同之处在于,当制备涂覆浆料时,不使用第一金属-有机骨架颗粒,并且仅添加30g第二金属-有机骨架颗粒。

[0095] 比较例5

[0096] 以与实施例1中相同的方式制造分隔件,不同之处在于,当制备涂覆浆料时,不使用第一金属-有机骨架颗粒和第二金属-有机骨架颗粒,并添加30g氧化铝颗粒(Sumitomo, AES11, 平均颗粒尺寸(D_{50}) 500nm, 密度4g/cm³)。

[0097] 实验例.分隔件特性的确定

[0098] 确定实施例和比较例中制造的分隔件的特性,并且结果示于下表1中。

[0099] 涂覆浆料中的沉淀物的沉降速度的测量

[0100] 确定了用于制造各实施例和比较例的分隔件的过程中制备的涂覆浆料中的沉淀物的沉降速度。由于涂覆浆料中包含的金属-有机骨架颗粒具有更好的分散性,沉淀物的沉降速度较低。

[0101] 使用LUMiSizer分散和颗粒尺寸分析仪(LUM GmbH)确定涂覆浆料中的沉淀物的沉降速度。将涂覆浆料分配到分析仪的管中,并施加高至2,300G的离心力以加速管中材料的沉降或乳化现象。在使近红外光连续透射通过整个管的同时获得透射曲线,然后由该曲线计算沉淀物的沉降速度。将结果示于下表1中。

[0102] BET面积的测量

[0103] 在各分隔件的涂层上使用BET比表面积分析仪(BEL, Microtrac GmbH),在-196°C的条件下测量吸附等温线高至1巴,并且由测量的N₂吸附等温线曲线,使用布鲁诺-埃梅特-特勒(Brunauer-Emmett-Teller, BET)模型计算BET表面积。

[0104] 无机颗粒的CO₂吸附量的测量

[0105] 通过在制备各分隔件的涂覆浆料之前使纯度为99.99%的二氧化碳渗透通过无机颗粒,在25°C下使用BET比表面积分析仪来测量吸附等温线曲线,并测量相对于无机颗粒的重量的二氧化碳吸附的量。

[0106] 获取关于CO₂气体量的数据的方法

[0107] 通过以95:2.5:2.5的重量比称量基于锂锰的复合氧化物、导电剂(登卡黑)和粘结

剂(PVdF),将它们在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合以产生正极活性材料浆料,将浆料以200 μ m的厚度涂覆到20 μ m厚的铝箔上,随后卷起并干燥,来制备正极。

[0108] 使用厚度为200 μ m的锂金属板作为负极,并且在将正极和负极与置于之间的实施例或比较例的分隔件层合之后,将所得物插入到铝袋中。

[0109] 向铝袋中注入1g电解质液体,并将袋密封以制造电池,电解质液体包含在其中碳酸亚乙酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)以3/7的重量比混合的溶剂中的作为添加剂的3mol碳酸亚乙烯酯(VC)、1.5mol丙烷磺内酯(PS)、1mol硫酸亚乙酯(ESa)和1mol锂盐LiPF₆。

[0110] 将制造的电池在25°C的室中在3.0V至4.4V的电压范围内以0.1C充电和放电一次,并将1.0C充电和1.0C放电重复300次。

[0111] 将已经历300次循环重复的电池刺穿以收集电池内的气体,然后使用火焰离子化检测器(flame ionization detector,FID)和热传导检测器(thermal conductivity detector,TCD)对气体中包含的二氧化碳的量进行定量。

[0112] [表1]

[0113]

类别	涂覆浆料中的沉淀物沉降速度(μ m/秒)	分隔件的厚度(μ m)	分隔件的重量(g/m^2)	涂层的堆积密度(g/cm^3)	分隔件涂层的BET(m^2/g)	无机颗粒的CO ₂ 吸咐量(mmol/g)	电池中的CO ₂ 气体的量(μ l)
比较例 1	1.614	14.9	6.2	1.05	182	3.9	115
实施例 1	2.056	14.8	5.9	1.02	335	4.6	93
实施例 2	4.264	14.7	5.7	1.04	382	4.3	96
比较例 2	10.35	14.7	5.5	0.96	421	3.0	103
比较例 3	15.32	14.8	4.3	0.74	460	3.1	118
比较例 4	23.62	14.9	4.1	0.69	1072	3.2	124
比较例 5	3.2	14.7	5.3	0.92	6.2	0.2	239