



(21) 申请号 201811496372.2

H01M 50/403 (2021.01)

(22) 申请日 2018.12.07

H01M 10/052 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110416468 A

(43) 申请公布日 2019.11.05

(30) 优先权数据

10-2018-0049800 2018.04.30 KR

(73) 专利权人 现代自动车株式会社

地址 韩国首尔

专利权人 起亚自动车株式会社

忠南大学校产学协力团

(72) 发明人 高琦锡 吕悦梅 吴承旻 李尹圣

李景真 金孝真

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

专利代理师 龙淳 邹亮

(51) Int.Cl.

H01M 50/414 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

(56) 对比文件

US 2007099089 A1, 2007.05.03

US 2015056500 A1, 2015.02.26

CN 104662707 A, 2015.05.27

US 4278741 A, 1981.07.14

US 2002090555 A1, 2002.07.11

CN 107118357 A, 2017.09.01

CN 106463675 A, 2017.02.22

US 2007218371 A1, 2007.09.20

JP 2002260626 A, 2002.09.13

US 4173705 A, 1979.11.06

US 2014120402 A1, 2014.05.01

US 2007128512 A1, 2007.06.07

JP H11126601 A, 1999.05.11

US 2007128512 A1, 2007.06.07

US 2011318630 A1, 2011.12.29

审查员 陈爽

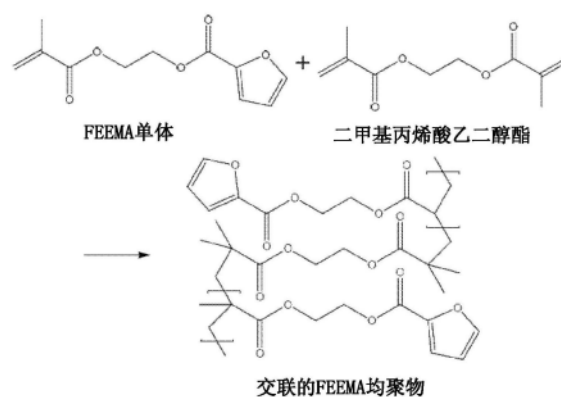
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

锂二次电池及其制造方法

(57) 摘要

本申请公开了一种设置有隔板的锂二次电池,其通过包括微颗粒涂层而具有提高的稳定性,使用基于呋喃的聚合物,例如具有包括呋喃基或呋喃甲酰基的聚合物单元的聚合物,制造该微颗粒涂层。该锂二次电池包括阴极、阳极、电解质和隔板,该隔板置于阴极和阳极之间并且包括含有微颗粒的涂层。微颗粒包括第二聚合物,其可包括交联的第一聚合物。



1. 一种锂二次电池,其包括:
阴极;
阳极;
电解质;和
隔板,其置于所述阴极和所述阳极之间,并包括涂层,所述涂层包含聚合物掺和物,
其中所述聚合物掺和物包括第二聚合物,所述第二聚合物包括第一聚合物的交联结构,所述第一聚合物包括含有一个或多个呋喃甲酰基的反应性单体,
所述第一聚合物包括通过第一交联剂交联的反应性的呋喃甲酰醚甲基丙烯酸乙酯单体,
所述第一交联剂是二甲基丙烯酸乙二醇酯,
所述第二聚合物包括第二交联剂,并且
所述第二交联剂为双马来酰亚胺。
2. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其中所述聚合物掺和物是微颗粒的形式。
3. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其中基于所述呋喃甲酰醚甲基丙烯酸乙酯单体和所述第一交联剂的总摩尔数,所述第一聚合物包括大于等于1mol%且小于等于5mol%的量的所述第一交联剂。
4. 一种锂二次电池的制造方法,所述方法包括以下步骤:
制备聚合物掺和物,所述聚合物掺和物包括第二聚合物,所述第二聚合物包括第一聚合物的交联结构,所述第一聚合物包括含有一个或多个呋喃甲酰基的单体;
制备涂覆溶液,所述涂覆溶液包含所述聚合物掺和物;和
将所述涂覆溶液应用于隔板,
其中所述第一聚合物包括通过第一交联剂交联的呋喃甲酰醚甲基丙烯酸乙酯单体,
所述第一交联剂是二甲基丙烯酸乙二醇酯,
所述第二聚合物包括第二交联剂,并且
所述第二交联剂为双马来酰亚胺。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述聚合物掺和物是微颗粒的形式。
6. 根据权利要求4所述的方法,其中基于所述呋喃甲酰醚甲基丙烯酸乙酯单体和所述第一交联剂的总摩尔数,第一聚合物包括大于等于1mol%且小于等于5mol%的量的所述第一交联剂。
7. 根据权利要求4所述的方法,其中所述制备聚合物掺和物的步骤包括:
使所述第一聚合物与所述第二交联剂以1:1的摩尔比反应。
8. 根据权利要求4所述的方法,其中所述制备涂覆溶液的步骤包括:
将所述聚合物掺和物溶于分散溶液中,以形成所述涂覆溶液,所述分散溶液包括粘合剂和表面活性剂。
9. 根据权利要求4所述的方法,其还包括:
对涂有所述涂覆溶液的所述隔板进行干燥。
10. 一种车辆,其包括根据权利要求1所述的锂二次电池。

锂二次电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂二次电池及其制造方法。

背景技术

[0002] 通常,与铅酸电池或镍/镉电池相比较,包括电活性材料的锂二次电池具有高操作电压和高能量密度。因此,锂二次电池已广泛用作机动车辆 (EV) 和混合动力机动车辆 (HEV) 的能量存储装置。

[0003] 锂二次电池的隔板包括具有细孔的聚合物材料,其用于防止阳极和阴极之间发生电短路,也用于在发生内部过热时关闭隔板的孔并停止电池操作,这称之为关闭功能。

发明内容

[0004] 在优选的方面,本发明提供一种热稳定性提高的锂二次电池。锂二次电池优选地可包括隔板,该隔板包括由基于呋喃的聚合物制成的微颗粒涂层。

[0005] 本公开内容的其它方面将部分地在以下说明中加以阐述,并部分地将从说明书中清晰可见,或者可通过本公开内容的实施知晓。

[0006] 在本发明一方面,锂二次电池可包括:阴极;阳极;电解质;隔板,其置于阴极和阳极之间,并包括含有聚合物掺和物的涂层,该聚合物掺和物包括微颗粒(例如,在其中或者以其形式)。聚合物掺和物可包括第二聚合物,其可包括第一聚合物的交联结构,该第一聚合物包括含有一个或多个呋喃甲酰基的反应性(即,聚合的)单体。

[0007] 优选地,第一聚合物可包括通过第一交联剂交联的反应性(即,聚合的)呋喃甲酰醚甲基丙烯酸乙酯(furoyl ether ethyl methacrylate, FEEMA) 单体。第一交联剂可适当地为二甲基丙烯酸乙二醇酯(ethylene glycol dimethacrylate)。

[0008] 如本文所用,聚合物即第一聚合物和第二聚合物可包括聚合物单元或单体的重复或无规排列,该聚合物单元或单体各自可独立地包括呋喃基、呋喃甲酰基、醚、亚烷基(例如,亚甲基或亚乙基)和/或甲基丙烯酸酯中的一种或多种。在某些优选实施方式中,基于单体总量,第一和第二聚合物(在本文中有时不加以限定地称作“第一FEEMA聚合物”和“第二FEEMA聚合物”)可包括大于等于约10mol%、大于等于约20mol%、大于等于约30mol%、大于等于约40mol%、大于等于约50mol%、大于等于约60mol%、大于等于约70mol%、大于等于约80mol%、大于等于约90mol%、大于等于约95mol%或者大于等于约99mol%的量的含有呋喃甲酰醚甲基丙烯酸乙酯(FEEMA)的聚合物单元或单体。例如,第一聚合物和第二聚合物的单体还可适当地包括至少一种甲基丙烯酸酯基团。第一聚合物和第二聚合物的单体还可适当地包括至少一种亚烷基。第一聚合物和第二聚合物的单体还可适当地包括至少一种醚基。

[0009] 作为代表性实例,对于聚(FEEMA)中计算的呋喃部分,本发明中的聚合物微粒可使用所需量的FEEMA聚合物与两倍摩尔量的双马来酰亚胺制备。

[0010] 第一聚合物可包括含有二甲基丙烯酸乙二醇酯的第一交联结构。

[0011] 如本文所用,术语“交联结构”是指在至少两个或更多个单体之间形成桥的结构。交联结构可适当地通过单体中含有的反应性基团形成,或者另外可选地,可通过单独的交联添加剂化合物形成。形成聚合物的交联添加剂的实例可包括乙二醇(例如,二甲基丙烯酸乙二醇酯)、双马来酰亚胺(例如,1,1'-(亚甲基二-1,4-亚苯基)双马来酰亚胺)等。

[0012] 基于FEEMA单体和第一交联剂的总摩尔数,第一聚合物可适当地包括大于等于约1mol%且小于等于约5mol%的量的第一交联剂。

[0013] 第二聚合物可适当地包括第二交联剂。例如,第二交联剂可以是双马来酰亚胺。

[0014] 优选地,第二交联剂可使第一聚合物交联,以形成第二聚合物。

[0015] 在本发明另一方面,锂二次电池制造方法可包括以下步骤:制备聚合物掺和物,该聚合物掺和物包括第二聚合物,该第二聚合物包括第一聚合物的交联结构,该第一聚合物包括含有一个或多个呋喃甲酰基的单体;制备涂覆组合物,该涂覆组合物包含聚合物掺和物;和将涂覆组合物应用于隔板,从而制造包含聚合物掺和物组合物的隔板。

[0016] 聚合物掺和物可适当地包括聚合微颗粒,或者是聚合微颗粒的形式。

[0017] 第一聚合物可包括通过第一交联剂交联的呋喃甲酰基甲基丙烯酸乙酯(FEEMA)单体。例如,第一交联剂可以是二甲基丙烯酸乙二醇酯。

[0018] 基于FEEMA单体和第一交联剂的总摩尔数,第一聚合物可包括大于等于约1mol%且小于等于约5mol%的量的第一交联剂。

[0019] 制备聚合物掺和物(例如,微颗粒)的步骤可包括使第一聚合物与第二交联剂以约1:1的摩尔比反应。例如,第二交联剂可以是双马来酰亚胺。

[0020] 优选的制备涂覆溶液的步骤可包括将微颗粒与包括粘合剂和表面活性剂的分散溶液掺和。

[0021] 制造隔板的步骤可包括:对涂有涂覆溶液的隔板进行干燥。

[0022] 如本文所用,术语微颗粒是指直径(或最长尺寸)适当地例如0.01-500微米、更典型地为0.01-250微米或者0.01-2、5、10、20、30 40、50、60、70、80、90、100、120或150微米的聚合物掺和物。

[0023] 进一步提供一种车辆,其可包括本文所述的锂二次电池。

[0024] 以下将对本发明的其它方面加以公开。

附图说明

[0025] 结合附图,本公开内容的这些和/或其它方面将变得明显,并且根据以下对实施方式的说明而更容易理解,在附图中:

[0026] 图1示出示例性第一FEEMA聚合物的示例性交联结构。

[0027] 图2示出根据本发明示例性实施方式制造微颗粒的示例性第一FEEMA聚合物和示例性第二交联剂的示例性结构。

[0028] 图3示出根据本发明示例性实施方式的包括示例性微颗粒的示例性隔板的关闭温度(shutdown temperature)。

[0029] 图4示出根据本发明示例性实施方式的示例性隔板的充电/放电测试结果。

具体实施方式

[0030] 在本说明书中通篇的相似附图标记是指相似的要素。本说明书并不对实施方式的所有部件进行说明,本公开内容所属技术领域的一般信息或者实施方式之间重叠的信息将不予说明。

[0031] 在所有附图的描述中,相似的附图标记指代相似的要素。在附图中,为了清楚起见,夸大了结构的尺寸。应当理解,虽然本文可使用术语“第一”、“第二”等来描述各种要素,但是这些要素不应受这些术语的限制,并且仅用于将一个要素与另一个要素区分开。例如,在由本发明限定的范围内,第一要素可称为第二要素,并且类似地,第二要素可称为第一要素。单数形式也意在包括复数形式,除非上下文有清楚地相反表示。

[0032] 应当进一步理解,当在本说明书中使用术语“包括”、“含有”、“具有”等是指存在所述特征、数量、步骤、操作、要素、组分或它们的组合,但不排除存在或添加一个或多个其它特征、数量、步骤、操作、要素、组分或它们的组合。另外,应当理解,当要素比如层、膜、区域或基板被称为在另一个要素“上”时,该要素可直接在该另一个要素的上面,或者也可存在中间要素。还应当理解,当要素比如层、膜、区域或基板被称为在另一个要素“下”时,该要素可直接在该另一个要素的下面,或者也可存在中间要素。

[0033] 除非上下文中有清楚地相反表示,本说明书中使用的所有表示成分、反应条件、聚合物组成和混合物量的数值、数字和/或表述均为反映获取这些数值时内在发生的各种测量不确定性的近似值。出于该原因,应当理解到,在所有情形中,术语“约”均修饰所有的数值、数字和/或表述。此外,当说明书中公开数值范围时,除非另外定义,这些数值范围是连续地,并包括从最小值到最大值的所有数值,最大值包括在范围之内。而且,当范围作为整数时,除非另外定义,其包括从最小值到最大值的所有整数,最大值包括在范围之内。

[0034] 应当理解到,在说明书中,当涉及的范围关于参数时,参数包括该范围内公开的包括终点的所有数值。例如,范围“5-10”包括数字5、6、7、8、9、10以及任意子区间,例如范围6-10、7-10、6-9和7-9,以及落入该范围的适当整数之间的任意数字,例如5.5、6.5、7.5、5.5-8.5和6.5-9。此外,例如,范围“10%至30%”包括所有该数值的整数,例如10%、11%、12%和13%以及30%,以及任意子区间10%至15%、12%至18%或者20%至30%,以及落入该范围内的适当整数之间的任意数值,例如10.5%、15.5%和25.5%。

[0035] 而且,除非具体说明或从上下文清晰得出,本文中所用的术语“约”应理解为在本领域的正常公差范围内,例如在均值的2个标准差内。“约”可理解为在所述值的10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%或0.01%内。除非另外从上下文清晰得出,本文提供的所有数值都由术语“约”所修饰。

[0036] 应理解,本文使用的术语“车辆”或“车辆的”或其它类似术语包括通常的机动车辆,例如,包括运动型多功能车(SUV)、公共汽车、卡车、各种商务车的客车,包括各种船只和船舶的水运工具,飞行器等等,并且包括混合动力车、电动车、插电式混合动力车、氢动力车和其它代用燃料车(例如,来源于石油以外的资源的燃料)。如本文所提到的,混合动力车是具有两种或多种动力源的车辆,例如,具有汽油动力和电动力的车辆。

[0037] 在下文中,将参照附图和表对本发明的优选实施方式加以详述。例如,将对锂二次电池进行说明,然后将对各实施方式的隔板进行说明。

[0038] 通常,锂二次电池包括阴极、阳极、隔板和电解质。形成电极结构的阴极、阳极和隔

板可使用通常用于制造锂二次电机的部件实施。

[0039] 电极可包括电极活性材料和粘合剂。例如,根据示例性实施方式的电极可通过以下方法形成:将预定厚度的具有电极活性材料、粘合剂和溶剂以及导电材料的电极浆料应用于电极集流体(current collector),然后对电极浆料进行干燥,并轧辊电极。

[0040] 用于制造阳极的阳极活性材料可使用任何可插入并提取锂离子的阳极活性材料提供。阳极活性材料可包括选自以下的至少一种:能够可逆地吸收并提取锂离子的材料、与锂形成合金的金属材料、其混合物或者其组合。

[0041] 能够可逆地吸收并提取锂离子的材料可以是选自以下的至少一种材料:合成石墨、天然石墨、石墨化碳纤维、石墨化中间相碳微球(MCMB)、富勒烯和无定形碳。

[0042] 无定形碳可以是硬碳、焦炭、MCMB和在1500℃或更低温度下烧结的基于中间相沥青基碳纤维(MPCF)等。另外,能够与锂形成合金的金属材料可以是选自以下的至少一种金属:Al、Si、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Ni、Ti、Mn和Ge。金属材料可单独使用,组合使用,或者在合金中使用。另外,金属可以用作与基于碳的材料混合的化合物。

[0043] 根据示例性实施方式,阳极活性材料可包括基于石墨的阳极活性材料以及基于石墨的阳极活性材料和基于硅(Si)的阳极活性材料的复合材料。

[0044] 基于Si的阳极活性材料包括硅氧化物、硅颗粒、硅合金颗粒等。合金的代表性的实例包括铝(Al)、锰(Mn)、铁(Fe)、钛(Ti)等与硅元素的固溶体、金属间化合物、共晶合金等,但根据本发明的合金并不限于此。

[0045] 根据示例性实施方式的粘合剂可以使用水性(water-based)粘合剂提供,例如,用于基于石墨的阳极的羧甲基纤维素(CMC)/苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。当阳极包括石墨和硅复合材料时,粘合剂可包括其中用于提高粘合性的水性粘合剂(例如用于基于石墨的阳极的CMC/SBR)与用于增加基于硅的阳极的粘合强度并抑制基于硅的阳极的体积膨胀的聚合物粘合剂(例如肝素、多巴胺-聚合的肝素和聚丙烯酸锂(LiPAA)混合的粘合剂)。

[0046] 根据示例性实施方式的阴极中的阴极活性材料包括允许进行锂的可逆嵌入和脱嵌的化合物。例如,阴极活性材料可以是至少一种类型的锂和选自钴、锰、镍及其组合的金属的复合氧化物。

[0047] 除上述的电极活性材料和粘合剂以外,根据实施方式的电极还可包括其它添加剂,例如分散介质、导电材料、粘度调节剂和填料。

[0048] 隔板可以防止阴极和阳极之间的短路,并提供锂离子通道。隔板可以是基于聚烯烃的聚合物膜,其包括聚丙烯、聚乙烯、聚乙烯/聚丙烯、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯和聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯或其多层膜,微孔膜、织物、非织造织物,其均是相关领域公知的。另外,可以使用涂有树脂的高稳定性微孔聚烯烃膜用于隔板。当使用固体电解质例如聚合物提供电解质时,固体电解质可以起到隔板的作用。

[0049] 当发生内部过热时,隔板关闭隔板的孔,并使电池操作停止。在80℃或更低的温度下,根据示例性实施方式的隔板在电解质中可以不溶胀的,在约115℃的温度下,隔板的交联结构可通过逆Diels-Alder反应分解,以进行关闭功能。其细节将稍后说明。

[0050] 电解质可以包括锂盐和非水性有机溶剂,并且还可包括用于提高充电/放电特性并防止过充的添加剂。锂盐可以是,例如,一种或多种选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiN

$(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}(\text{LiFSI})$ 和 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 的材料混合物。

[0051] 非水性有机溶剂可以是碳酸酯、酯、醚或酮,其可以单独使用或组合使用。碳酸酯可以是碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲基丙基酯(MPC)、碳酸乙基丙基酯(EPC)、碳酸乙基甲基酯(EMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等,酯可以是 γ -丁内酯(GBL)、乙酸正甲酯、乙酸正乙酯、乙酸正丙酯等,醚可以是二丁醚,但并不限于这些。

[0052] 另外,非水性有机溶剂还可包括芳香烃有机溶剂。芳香烃有机溶剂的实例可以是苯、氟代苯、溴代苯、氯苯、环己基苯、异丙基苯、正丁基苯、辛基苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等,其可以单独使用或者组合使用。

[0053] 在下文中,将对根据实施方式的锂二次电池隔板加以详述。在以下说明中,除非另外具体说明,单位用重量%(wt%)表示。

[0054] 根据实施方式的阳极包括在其表面上具有微颗粒的涂层。微颗粒可具有含有咪唑官能团的聚合物的交联结构,例如,咪唑甲酰醚甲基丙烯酸乙酯(在下文中称作FEEMA)的交联结构。

[0055] 图1示出示例性第一FEEMA聚合物的示例性交联结构。如图1所示,FEEMA聚合物可与作为第一交联剂的二甲基丙烯酸乙二醇酯反应,形成具有第一交联结构的第一FEEMA聚合物。

[0056] FEEMA聚合物可通过用充当第一交联剂的二甲基丙烯酸乙二醇酯进行自由基聚合而聚合,交联度可通过第一交联剂基于FEEMA单体和用于聚合的第一交联剂的总量的摩尔百分比(mol%)来控制。交联度可通过起到交联剂作用的二甲基丙烯酸乙二醇酯的摩尔百分比(mol%)来控制。

[0057] 当制备不含交联剂的FEEMA聚合物作为薄膜形样品时,在80℃下将其用电解溶液浸渍5小时,样品的形状可以通过溶胀破坏。但是,基于FEEMA单体和第一交联剂总摩尔数,当第一交联剂的含量为大于等于约1mol%且小于等于10mol%时,即使在约80℃的温度下将其置于电解溶液中5小时之后,薄膜形式的FEEMA聚合物仍可以保持其形状。换言之,通过加入第一交联剂形成第一交联结构,从而可抑制被电解溶液溶胀。通过第一交联结构实现的上述溶胀抑制作用可使含有第二FEEMA聚合物的微颗粒的形状保持能力提高,其将稍后加以说明。同时,当第一交联剂的含量为10mol%时,由于第一FEEMA聚合物的高度交联,第一FEEMA聚合物可不溶于氯仿,从而可使微颗粒的制造变得困难。因此,第一交联剂的含量可优选为大于等于约1mol%且小于等于约5mol%。

[0058] 图2示出根据本发明示例性实施方式的用于制造示例性微颗粒的示例性第一FEEMA聚合物和示例性第二交联剂的示例性结构。

[0059] 如图2所示,通过第一FEEMA聚合物(a)和作为第二交联剂的基于双马来酰亚胺的交联剂(b)的反应,第二FEEMA聚合物可具有第二交联结构。第一FEEMA聚合物的咪唑基团和第二交联剂的马来酰亚胺基团经历Diels-Alder反应,使第一FEEMA聚合物交联。可使用1,1'-(亚甲基二-1,4-亚苯基)双马来酰亚胺作为充当第二交联剂的基于双马来酰亚胺的交联剂。

[0060] 根据示例性实施方式可为微颗粒形式的聚合物掺和物可包括第二FEEMA聚合物,

其具有源自第一FEEMA聚合物和第二交联剂之间的交联作用的交联结构。在约115℃的温度下,第二FEEMA聚合物的交联结构可通过逆Diels-Alder反应而分解。

[0061] 可将含有上述第二FEEMA聚合物的微颗粒形式的聚合物掺和物涂覆在隔板的表面上,形成涂层。在约115℃温度下,聚合物掺和物(适当地为微颗粒)涂层具有通过上述逆Diels-Alder反应分解的交联结构,因此,可以关闭隔板的孔,从而执行关闭功能。

[0062] 图3示出根据示例性实施方式的隔板的关闭温度。

[0063] 图3所示的参照隔板是陶瓷涂层隔板,根据示例性实施方式的隔板是包括含量为1mol%的示例性第一交联剂的示例性微颗粒涂层的隔板。使用各上述参照隔板和根据示例性实施方式的隔板制造软包电池(pouch type cell),使用附着于软包电池(pouch cell)中心的温度测量用热电偶对温度进行测量。

[0064] 将软包电池置于对流烘箱中,软包电池的终端与1kHz阻抗计连接,将烘箱的升温速率设定为2℃/分钟,增加烘箱温度,测量软包电池的电阻。如图3所示,由附着于软包电池的热电偶的温度和阻抗测量值,得到阻抗电阻根据温度变化的图。如图3所示,证实了其中电阻值由于隔板的关闭特性而迅速升高的温度范围,应用根据示例性实施方式的隔板的软包电池的关闭温度为115℃。同时,应用参照隔板的软包电池的关闭温度为130℃。换言之,根据所公开实施方式的隔板的关闭温度从130℃降低至115℃,使得在高温下关闭功能可以早期激活,从而确保电池的稳定性。

[0065] 图4示出根据示例性实施方式的隔板的充电/放电测试结果。通过应用各个上述参照隔板和根据实施方式涂有微颗粒的隔板,制造纽扣电池(coin cell)型半电池。通过使用纽扣电池充电/放电装置进行充电/放电,得到根据周期数变化的放电能力数据,由放电能力数据,得到根据充电/放电周期变化的放电能力保持率(基于首次放电能力),对参照隔板和根据示例性实施方式的隔板的充电/放电寿命特性进行比较。如图4所示,与使用参照隔板的情形相比较,即使在使用根据示例性实施方式的隔板时,充电/放电寿命特性也没有大的差异。换言之,电池性能不会因微颗粒涂层而变差。

[0066] 在下文中,对微颗粒制造方法以及涂有根据实施方式的微颗粒的隔板的制造方法进行说明。

[0067] 实施例1

[0068] 根据示例性实施方式,制备15%的混合有4.5g阿拉伯树胶和30g H₂O的第一溶液,并制备混有0.17g第一FEEMA聚合物、0.75ml氯仿、0.136g 1,1'-(亚甲基二-1,4-亚苯基)双马来酰亚胺和1.0ml氯仿的第二溶液。以1:1的摩尔比将第一FEEMA混合物与双马来酰亚胺混合。将12ml量的第一溶液置于50ml烧瓶中,然后将第二溶液置于装有第一溶液的烧瓶中。向烧瓶中进一步加入0.5ml量的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。将烧瓶密封,反应在60℃下进行,并在热板上以800rpm持续24小时。反应完成之后,用乙醇和H₂O进行洗涤,从而制成微颗粒。

[0069] 实施例2

[0070] 根据示例性实施方式,使用制备的微颗粒来制备隔板。将超纯水和SBR粘合剂混合,产生3wt%分散溶液。以SBR粘合剂50wt%的量将表面活性剂Pluronic F-127加入到分散溶液中。将微颗粒加入到分散溶液中,以达到10%的微颗粒固体含量,从而制备涂覆溶液。使用喷射枪将涂覆溶液应用于PE隔板。在60℃的温度下在烘箱内将涂有涂覆组合物的

隔板干燥12小时,从而得到涂层隔板。

[0071] 根据各示例性实施方式的涂覆在隔板上的微颗粒可在100℃或更高的高温下经历逆Diels-Alder反应,以使隔板的孔关闭,从而防止电池起火和爆炸。

[0072] 尽管已显示并说明了本发明的优选实施方式,但本领域技术人员将会认识到,可以在不偏离本公开内容原理和精神的情况下对这些实施方式进行多种变化,本公开内容的范围由权利要求及其等同方式限定。

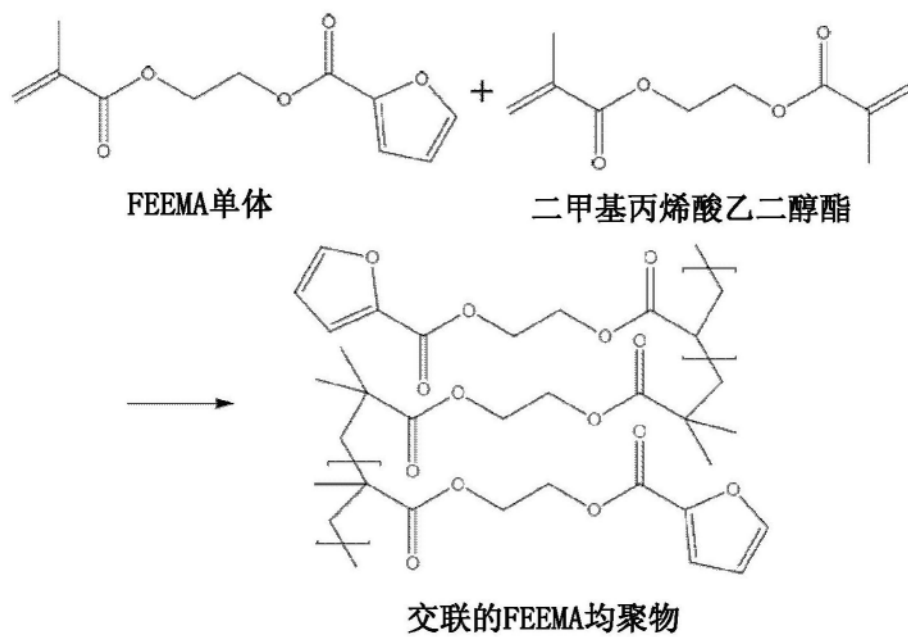


图1

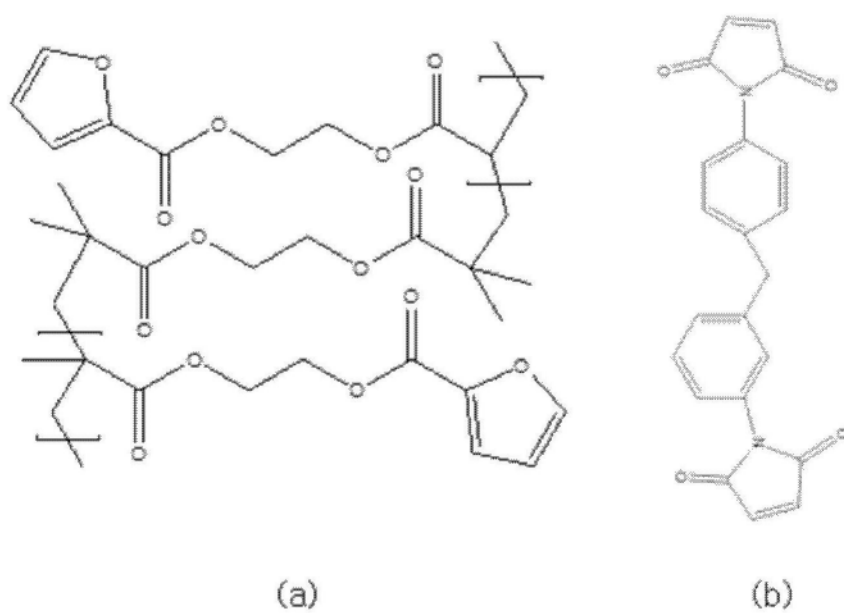


图2

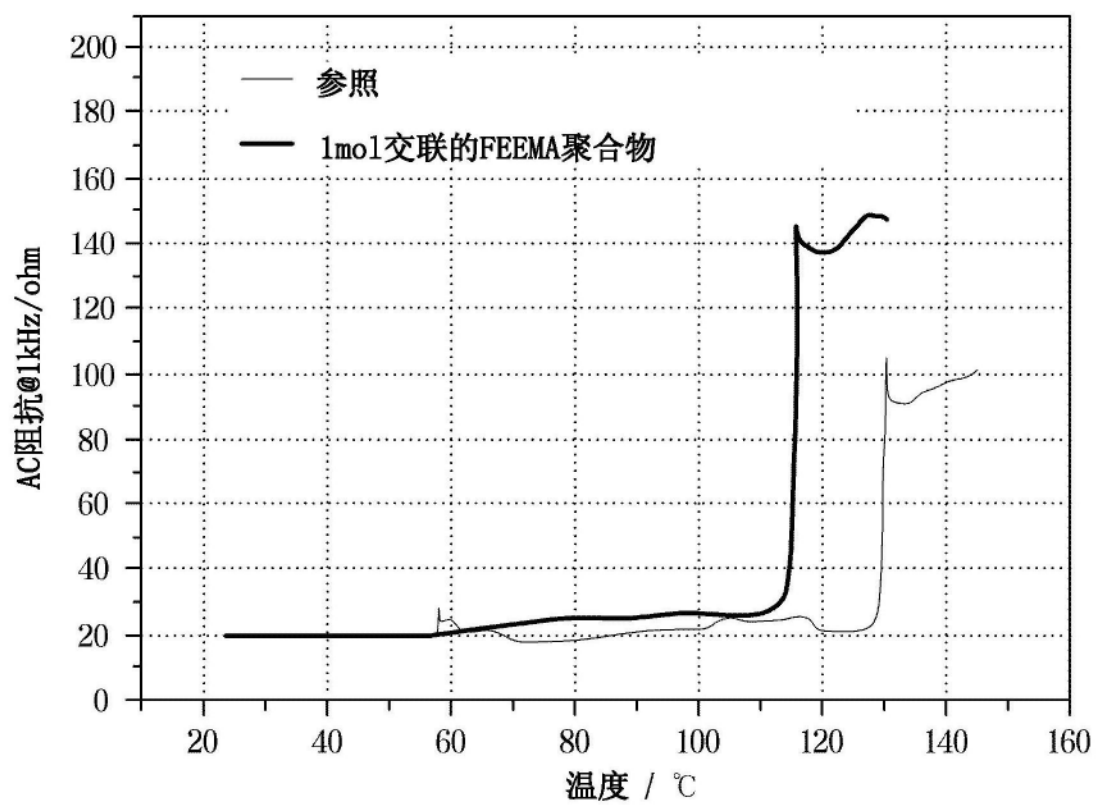


图3

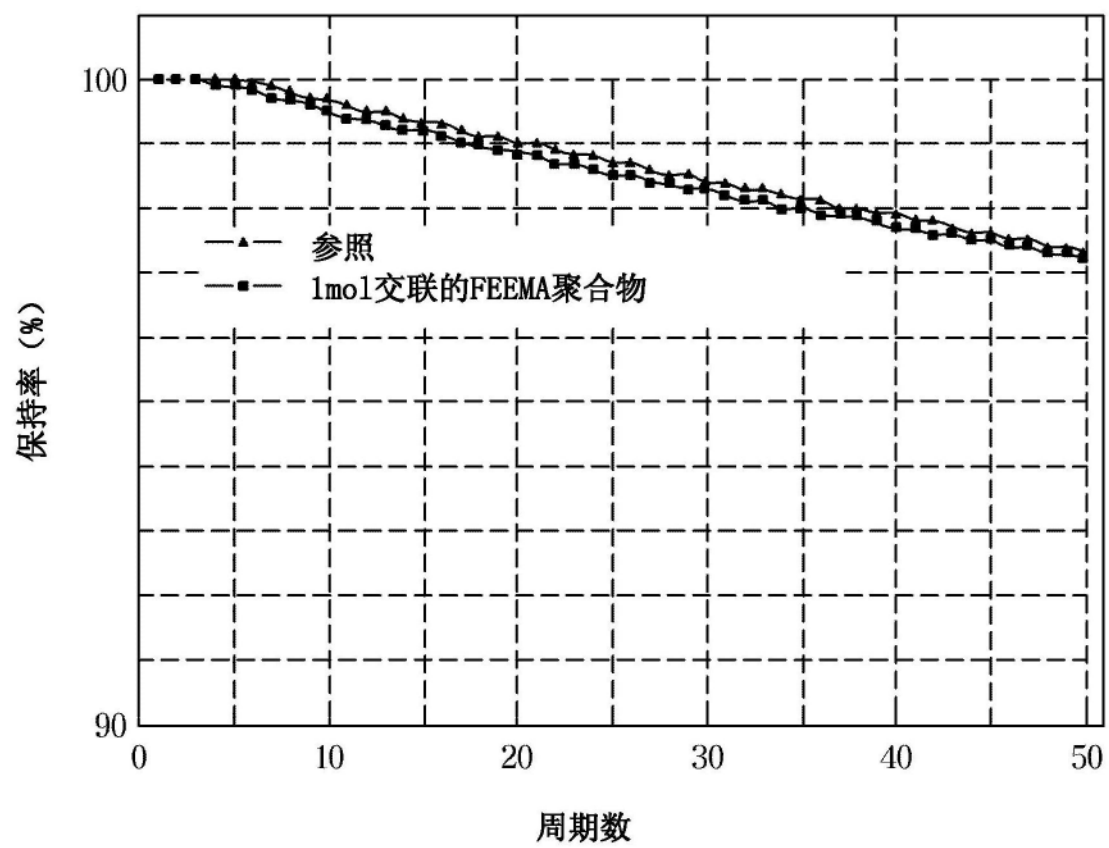


图4