



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103003339 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201180035223. 6

C08L 23/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 10

H01M 2/16(2006. 01)

H01M 10/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2010-0054786 2010. 06. 10 KR

(56) 对比文件

CN 101002347 A, 2007. 07. 18, 说明书实施例 1-9.

CN 101296795 A, 2008. 10. 29, 说明书实施例 1-6.

WO 2009125984 A2, 2009. 10. 15, 说明书第 13-53 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2011/004277 2011. 06. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/169681 EN 2012. 12. 13

审查员 刘央央

(73) 专利权人 SK 新技术株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金容庆 李章源 朱东辰 李济安

成贞文

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 董文国

(51) Int. Cl.

C08J 5/22(2006. 01)

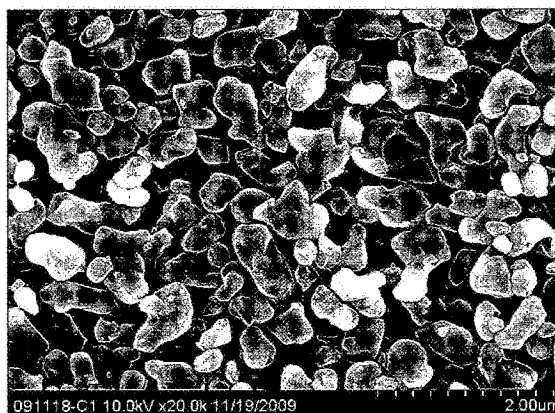
权利要求书1页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

具有高耐热有机 / 无机涂层的微孔复合膜

(57) 摘要

公开了微孔复合膜,其具有在微孔聚烯烃膜的至少一个表面上形成的涂层,其中所述涂层同时包含高耐热聚合物树脂和无机颗粒。更具体地,本发明涉及这样的微孔复合膜:其中,在 170℃ 下保持 1 小时的面积收缩率为 10% 或更小;在 130℃ 下在纵向和横向上的拉伸模量均为 0. 5MPa 至 7. 0MPa;微孔复合膜的渗透率 (CCS_p) 与微孔聚烯烃膜的渗透率 (S_p) 之比为 $1. 1 \leq CCS_p / S_p \leq 3. 5$;并且所述微孔复合膜的渗透率为 450 秒或更小。



1. 一种微孔复合膜,其具有在微孔聚烯烃膜的至少一个表面上形成的涂层,所述涂层具有 $3\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 的厚度和 25% 至 60% 的孔隙率,所述涂层同时包含熔化温度或玻璃化转变温度为 170°C 至 500°C 的高耐热聚合物树脂和孔隙率为 40% 至 80% 的无机颗粒,其中所述微孔复合膜具有以下性能:

- 1) 在 170°C 、1 小时的条件下,面积收缩率为 10% 或更小;
- 2) 在 130°C 下在纵向和横向上的拉伸模量均为 0.5MPa 至 7.0MPa;
- 3) 所述微孔复合膜的渗透率 (CCS_p) 与所述微孔聚烯烃膜的渗透率 (S_p) 之比为 $1.1 \leq \text{CCS}_p/S_p \leq 3.5$; 以及
- 4) 所述微孔复合膜的渗透率为 450 秒或更小,

其中所述微孔聚烯烃膜的平均孔径 (S_{ps}) 与通过从所述微孔复合膜除去所述涂层获得的所述微孔复合膜的平均孔径 (CCS_{ps}) 之比为 $1.01 \leq S_{ps}/\text{CCS}_{ps} \leq 1.5$,

其中用于形成所述涂层的所述高耐热聚合物树脂具有在 80°C 下为 1% 至 20% 的电解质浸渍率,

其中用于形成所述涂层的所述无机颗粒具有 $0.3\mu\text{m}$ 至 $1.5\mu\text{m}$ 的平均粒径和 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,

其中用于形成所述涂层的所述高耐热聚合物树脂和所述无机颗粒具有 30/70 至 5/95 的质量比,

其中所述微孔聚烯烃膜具有 $8\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的厚度、 $0.15\text{N}/\mu\text{m}$ 或更大的击穿强度和 40 秒或更大的气体渗透率,所述微孔聚烯烃膜的所述表面区域的平均孔径为 25nm 至 75nm,和其中所述涂层具有 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 至 $14.0\text{g}/\text{m}^2$ 的重量。

2. 根据权利要求 1 所述的微孔复合膜,其中用于形成所述涂层的所述高耐热聚合物树脂具有 170°C 或更高的热变形温度。

3. 根据权利要求 1 所述的微孔复合膜,其中用于形成所述涂层的所述无机颗粒选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 BaTiO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 TiO_2 。

4. 根据权利要求 1 所述的微孔复合膜,其中用于形成所述涂层的所述高耐热聚合物树脂和所述无机颗粒具有 10% 至 30% 的固体含量。

5. 根据权利要求 1 所述的微孔复合膜,其中所述微孔聚烯烃膜具有 40 秒至 250 秒的气体渗透率。

具有高耐热有机 / 无机涂层的微孔复合膜

技术领域

[0001] 本发明涉及微孔复合膜,其能够补偿现有微孔聚烯烃膜在高温下所缺乏的稳定性,更具体地,本发明涉及具有通过同时包含高耐热聚合物树脂和无机颗粒形成的涂层的微孔复合膜。此外,本发明涉及适于需要高容量 / 高功率的锂二次电池(如用于近来的电动车辆(EDV)的电池等)的微孔复合膜。

背景技术

[0002] 因其化学稳定性和极佳的物理性能,通过拉伸方法制备的微孔聚烯烃膜已广泛地用作各种电池的隔板、用于分离的过滤器和用于微滤的膜。二次电池的隔板通过内部孔具有高离子电导率,以及阴极与阳极之间的空间分离功能。

[0003] 锂二次电池具有高功率 / 容量密度,但其采用有机电解质。有机电解质由于电池异常行为产生的过热而分解,并因此电池被点燃并爆炸。

[0004] 现有电池的微孔聚烯烃膜通过关断功能而充分地起到确保电池安全性的作用,通过关断功能,微孔由于电池异常行为产生的热失控而关闭。近来,二次电池的功率 / 容量密度因二次电池的高容量 / 高功率而显著增加,因而电池异常行为时产生的热量大大增加。由于这个原因,电池异常行为时,电池的温度立即上升至高于微孔聚烯烃膜的关断温度,因而隔板热熔化,膜收缩。在这种情况下,电极之间发生电路短路,势能差立即下降,因而能量从发生电路短路的部分集中释放。结果,其导致这样的事故:其中电池被点燃并进一步爆炸。由于具有高容量 / 高功率的二次电池的可用性更为广泛,所以损伤或伤害电池周围的人、建筑、资产等的事故发生的可能性更大。因此,亟需开发在高温下具有极佳热稳定性的隔板。

[0005] 日本专利公开申请 No. 2005-209570 公开了一种具有提高的热稳定性的多层类型的隔板,其通过只使用在 200℃ 下具有高热稳定性的树脂在聚烯烃隔板上形成涂层而制成,以提高在高温下的热稳定性。但是,缺点在于由于只使用耐高温的聚合物树脂,所以不足以防止在高温下发生的隔板收缩。此外,因为未提供能够抑制在电池中发生的电路短路以及提高对外来材料(如枝晶)的阻力的阻挡层,所以限制了生产具有改进安全性的电池。

[0006] 虽然为了解决由只使用耐热树脂引起的不稳定性问题,建议添加无机物质,但是问题在于,在大多数情况下,所使用的树脂在电解液中熔化。在本文中,使在高温下支持无机物质的高耐热聚合物树脂熔化从而使得无机层分离,导致隔板的不稳定的和无规律的表面结构,因而功率减小,稳定性降低。

[0007] 日本专利公开申请 No. 2007-273443 描述了以下方法:在基底层的一个表面上涂覆高耐热的聚合物溶液,然后提取增塑剂,以补偿由于涂层的形成而引起的渗透率降低。但是,该方法的缺点在于:虽然使用了高耐热的树脂,但是由于基底层的表面上存在增塑剂,所以涂层与基底层难以粘合,使得涂层与基底层易于分离;因为涂层由于用于提取增塑剂的溶剂的影响而溶解,所以得产品之间的均一性降低;因为由于剩余的增塑剂引起电池中可以发生逆反应,所以稳定性不佳。此外,因为提取装置因工艺和无机物分离的复杂性而变

得被污染,所以该方法并不奏效。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明的一个目的是提供适于高功率 / 高容量的锂二次电池的隔板,其通过同时使用高耐热聚合物树脂和无机颗粒而在高温下具有最大热稳定性和增加的渗透率,所述高耐热聚合物树脂具有极佳的热稳定性和预定水平的电解质浸渍性能,所述无机颗粒具有预定的尺寸和表面积从而在现有微孔聚烯烃膜的至少一个表面上形成涂层。

[0010] 更具体地,本发明的另一目的是提供高安全性和高功率的微孔复合膜,其面积收缩率(170℃,1小时)为10%或更小;在130℃下在纵向和横向上的拉伸模量均为0.5MPa至7.0MPa;微孔复合膜的渗透率(CCS_p)与微孔聚烯烃膜的渗透率(S_p)之比为 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$;以及微孔复合膜的渗透率为450秒或更小。

[0011] 技术方案

[0012] 为了实现上述目的,本发明提供了微孔复合膜,其中在具有关断功能的微孔聚烯烃膜的至少一个表面上形成有通过同时包含耐热聚合物树脂和无机颗粒而具有极佳热性质的有机 / 无机复合微孔涂层:所述耐热聚合物树脂具有极佳的热稳定性和预定水平的电解质浸渍性能和所述无机颗粒具有预定的尺寸和表面积。

[0013] 在下文中,将更详细地描述本发明。

[0014] 除非本说明书中所使用的技术术语另有定义,否则它们具有本发明所属领域技术人员所理解的含义,并且在下述描述中,将省略可模糊本发明主旨的关于已知功能和组分的描述。

[0015] 本发明涉及微孔复合膜,其具有在微孔聚烯烃膜的至少一个表面上形成的涂层,所述涂层具有3μm至8μm的厚度和25%至60%的孔隙率,所述涂层同时包含熔化温度或玻璃化转变温度为170℃至500℃的高耐热聚合物树脂和孔隙率为40%至80%的无机颗粒,其中所述微孔复合物具有以下性能:

[0016] 1) 面积收缩率(170℃,1小时)为10%或更小;

[0017] 2) 在130℃下在纵向和横向上的拉伸模量均为0.5MPa至7.0MPa;

[0018] 3) 所述微孔复合膜的渗透率(CCS_p)与所述微孔聚烯烃膜的渗透率(S_p)之比为 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$;以及

[0019] 4) 所述微孔复合膜的渗透率为450秒或更小。

[0020] 用作微孔复合膜的基底层的微孔聚烯烃膜不具有特别限定的构成,并且可采用一层或更多层由聚乙烯和聚丙烯组成的微孔聚烯烃膜。

[0021] 该微孔聚烯烃膜是通过以下方法制备的:将基于聚烯烃的树脂与稀释剂混合,然后对所得混合物进行挤压、拉伸和提取处理。若必要,为了实现多层结构,可以在处理中进一步提供合适的模具设计和挤压机。通过拉伸处理获得施用于电池的隔板的性能所需的机械性能,通过从拉伸的聚烯烃膜除去稀释剂来形成多孔结构。所制备的微孔聚烯烃膜具有关断功能,其中由于膜收缩,孔阻塞,其在高温下发生。该功能是对抗因电池异常行为而产生的热的安全因素,并且是微孔聚烯烃膜的巨大优点之一。此外,该功能是当前大多数锂离子二次电池采用微孔聚烯烃膜的最大原因之一。示出关断功能是因为在120℃至150℃(其

为基于聚烯烃的树脂的熔化温度 T_m 左右的温度范围) 下, 微孔因拉伸的微孔膜收缩而阻塞, 并且其因阻塞的微孔而起到关断电流的作用, 从而防止电池被进一步加热。

[0022] 本发明所体现的微孔复合膜在 120℃ 或更高以及更优选 120℃ 至 150℃ 下具有关断功能, 因而初步地防止了可在高温下产生的电池异常行为。

[0023] 但是, 在高容量 / 高功率电池的情况下, 在由高能量密度引起的电池异常行为时, 温度立即上升至高于 T_m , 因而虽然示出关断功能, 但是基于聚烯烃的树脂结晶融化, 其引起膜大大收缩, 导致电极之间的电路短路。

[0024] 本发明中使用的基底层是用于制备保留高热稳定性和高功率性质二者的微孔复合膜的基本部分。微孔聚烯烃膜的特征是: 厚度为 8 μm 至 30 μm ; 击穿强度为 0.15N/ μm 或更大; 气体渗透率 (Gurley) 为 40 秒至 250 秒; 以及表层平均孔径为 25nm 至 75nm。

[0025] 击穿强度是通过测量微孔聚烯烃膜被枝晶和外来材料击穿时的强度而获得的, 其可因电池的充电 / 放电而产生。为了确保电池的安全性, 击穿强度优选为 0.15N/ μm 或更大。当击穿强度小于 0.15N/ μm 时, 因为对外界压力或变形的阻力弱, 所以微孔膜易于破裂和被击穿。此外, 微孔聚烯烃膜优选地具有 8 μm 至 30 μm 的厚度。当微孔聚烯烃膜的厚度小于 8 μm 时, 作为电阻器的隔板的体积减小, 导致电池效率更为增加, 但由于低机械强度而对提高电池的安全性有限制, 即使形成了涂层也是如此。而当微孔聚烯烃膜的厚度大于 30 μm 时, 电池具有增加的电阻, 并且电池变厚, 因而电池的功率密度降低。随着渗透率变得更高, 电池的性质提高。但是, 高渗透率意味着高孔隙率和大孔尺寸, 即稳定性下降。因此, 基于气体渗透率 (Gurley, 其为表示渗透率的常数), 所述渗透率优选为 40 秒至 250 秒。此外, 本发明采用在微孔聚烯烃膜的表面上形成涂层的方法。因此, 当微孔聚烯烃膜本身的渗透率大于 250 秒时, 难以实现微孔聚烯烃膜的充分渗透率, 并且结果是, 该膜难以用于高功率电池中。当微孔聚烯烃膜本身的渗透率小于 40 秒时, 微孔聚烯烃膜本身具有较高的孔隙率, 其导致强度下降, 因而膜不能施用于电池。此外, 微孔聚烯烃膜的表层的平均孔径是变量, 其与微孔复合膜的渗透率具有很大相关性, 并且其优选为 25nm 至 75nm。当孔径小于 25nm 时, 渗透率基本较低, 并且大多数孔因高耐热聚合树脂在涂层的形成步骤中流入孔中而阻塞, 导致难以实现渗透率。当孔径大于 75nm 时, 高耐热聚合物树脂流入孔中并抑制关断功能, 因而在基于聚烯烃的树脂的 T_m 左右的温度下未发生充分关断。

[0026] 就一般的微孔聚烯烃膜而言, 微孔膜在 120℃ 或更高的高温下阻塞, 从而确保电池的初步安全性。但是, 微孔聚烯烃膜在基于聚烯烃的树脂的 T_m 或更高的高温下大大收缩, 然后, 电池可变热并爆炸。此外, 因为在电极之间可以产生大的电路短路, 所以在其中具有高能量密度和高功率密度的电池采用现有微孔聚烯烃膜的情况下不能确保安全性。

[0027] 因此, 为了解决上述问题, 本发明采用通过使用与无机颗粒混合的高耐热聚合物树脂而在微孔聚烯烃膜的至少一个表面上形成涂层的方法。通过该方法, 微孔聚烯烃膜可通过以下而用于高功率 / 高容量电池: 连续起到关断作用以确保电池的初步安全性; 阻碍在 T_m 或更高的温度下产生的微孔聚烯烃膜的二级收缩; 以及最大地维持基底层本身的渗透率。

[0028] 支持涂层的高耐热聚合物树脂可采用具有极佳热稳定性的树脂, 其具有 170℃ 至 500℃ 的融化温度或玻璃化转变温度和 170℃ 或更高的热变性温度。高耐热聚合物树脂合适的例子包括聚苯砜、聚芳酯、聚醚砜、聚酰胺酰亚胺、聚苯并咪唑等。当以预定厚度涂覆在

基底层上时,直至温度达到树脂的融化温度或玻璃化转变温度,高耐热聚合物树脂才收缩,从而示出极佳的稳定性。但是,当单独使用树脂时,微孔聚烯烃膜的孔变得被阻塞,因而不能充分地实现渗透率。由于这个原因,可以通过使用非溶剂或者用非溶剂浸渍进行相分离来实现渗透率,但是,当体现本发明待实现的渗透率范围时,在树脂中形成了松散的网络结构,例如,在树脂中产生了空白空间。由于这个原因,失去了在高温下用于在纵向和横向阻止基底层收缩的充足阻力,因而在高温下的安全性不足;例如,在 150℃或更高的温度下,发生了百分之数十或更多的面积收缩。当树脂的玻璃化转变温度、融化温度和热变形温度低于 170℃时,该树脂对可在 170℃或更高的高温下产生的变形(即,收缩)具有非常小的阻力,因而在高温下于安全性方面,其不合适,而这是本发明待实现的。当树脂的融化温度或玻璃化转变温度高于 500℃时,该树脂具有极佳的化学耐受性,导致与大多数有机溶剂具有较低的亲和力,因而其难以使用。

[0029] 为了解决上述问题并开发在高温下具有高渗透率和热稳定性二者的微孔复合膜,本发明采用了无机颗粒与高耐热聚合物树脂。无机颗粒的优选例子包括选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 BaTiO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 TiO_2 中的一种或更多种。无机颗粒优选地具有 0.3 μm 至 1.5 μm 的平均粒径和 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,并且无机颗粒的孔隙率优选为 40% 至 80%。

[0030] 因为涂层一般作为附加地提供在微孔聚烯烃膜(其为基底层)上的第二阻挡层,所以其不可避免地使渗透率降低。为了解决这些问题,本发明提供了能够通过选择合适的无机颗粒和调节无机颗粒与高耐热聚合物的比而最大地抑制渗透率降低的方法。

[0031] 为了实现高渗透率,颗粒的孔隙率优选为 40% 至 80%。下式 1 用于计算颗粒的孔隙率。

[0032] [式 1]

[0033] 无机颗粒的孔隙率 = $100 - (\text{振实密度} / \text{绝对密度}) \times 100$

[0034] 在其中颗粒的孔隙率小于 40% 的情况下,无机颗粒的大多数孔因与高耐热聚合物树脂结合而被阻塞,因而渗透率大大降低。因此,难以实现本发明待实现的用于高功率/高容量电池的隔板。在另一方面,在其中颗粒的孔隙率大于 80% 的情况下,颗粒的孔隙率太大,因而每单位面积颗粒的绝对数目不足。因此,热稳定性显著下降,需要与无机颗粒粘合的高耐热聚合物树脂过多而阻塞微孔聚烯烃膜的表面,结果,渗透率下降。为了增加与高耐热聚合物树脂的粘合性以及提高在液体中的分散稳定性,可以使用无机表面改性剂(如基于硅烷的添加剂或基于酸的添加剂)对无机颗粒进行表面处理。由于这些无机颗粒不因外来材料和外来影响而变形或被破裂,并且即使在 200℃或更高的高温下也无热变形,所以它们与高耐热聚合物树脂结合以防止基底层在高温下收缩以及被外来材料(如锂枝晶)击穿。此外,无机颗粒与高耐热聚合物树脂的合适的比使得允许多种渗透率。原因是大多数高耐热聚合物树脂被吸附在无机颗粒的表面上,因而涂层的孔隙率变为通过从无机颗粒的孔隙率中扣除高耐热聚合物树脂的体积百分比而获得的差。因为该值与整个微孔复合膜的渗透率成比例,所以高耐热聚合物树脂与无机颗粒的合适的组合使得可以制备其中维持了高渗透率并且确保了高温下的热稳定性的微孔复合膜。

[0035] 当用于形成涂层的无机颗粒具有小于 0.3 μm 的直径时,颗粒难以在液体中分散,这导致生产率下降,最终微孔复合膜的渗透率因为颗粒的低孔隙率而难以实现。此外,当无机颗粒具有大于 1.5 μm 的直径时,颗粒易于分散,但是颗粒的表面积减小。因此,高耐热聚

合物树脂与颗粒之间或者颗粒与颗粒之间的结合强度大大下降,导致不规则表面和不规则厚度分布。无机颗粒需在上述尺寸范围内,并且需要具有 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。当无机颗粒具有小于 $3\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积时,树脂与颗粒之间的结合强度因无机颗粒的较低表面积而降低,因而所形成的涂层易于脱落。此外,过剩的高耐热聚合物树脂大量存在于涂层与微孔膜之间的界面,从而降低渗透率。而当无机颗粒的表面积大于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 时,涂层与微孔膜(其为基层)之间的粘合强度因无机颗粒的高表面积而显著降低。因此,为了维持粘合强度,与具有低表面积的无机颗粒的情况相比,使用较小量的无机颗粒。在这种情况下,所使用的无机颗粒的量不足,因而膜在高温下收缩。

[0036] 下式(2)用于计算涂层本身的孔隙率,并且本发明的涂层具有25%至60%的孔隙率。但是,当形成孔隙率小于25%的致密涂层时,涂层的渗透率降低,因而电池中容纳的电解质的量减少,从而降低了电池的功率密度和循环性质。此外,因为该涂层具有增加的重量/单位面积,与具有相同厚度和较高孔隙率的涂层相比,电池的能量密度(W/kg)降低,因而电池的效率大大下降。同时,当涂层形成为具有大于60%的孔隙率以使渗透率的降低最小化时,涂层具有非常松散的结构。因此,基层与涂层(其为耐热层)之间的接触面积减小,因而涂层易于脱落。此外,用于保持基层在高温下的形状的无机颗粒和高耐热聚合物树脂变得不足,因而电池的热稳定性大大降低。通过高耐热聚合物树脂与无机颗粒的质量比以及无机颗粒的振实密度和绝对密度(它们为上式(2)中的各术语)来调节涂层的孔隙率。特别地,示出无机颗粒的孔隙率的无机颗粒的密度(尤其是振实密度)是无机颗粒的固有性质,并且根据尺寸分布和颗粒形状而具有多个值。因为可以通过振实密度确定整个复合膜的孔隙率和渗透率,所以可以根据待在上述范围中实现的孔隙率和渗透率的范围来不同地选择无机颗粒的种类。在微孔复合膜中,为了同时示出待由本发明所实现的高渗透率和高稳定性,需要以合适的比例混合用于形成涂层的高耐热聚合物树脂和无机颗粒。对于所述比例,包括高耐热聚合物树脂和无机颗粒的固体的含量为基于100重量份的溶剂的10重量份至30重量份。满足式2的高耐热聚合物树脂与无机颗粒的质量比优选为30/70至5/95,但不限于此。

[0037] [式2]

[0038]

$$25\% \leq 100 - \left(\frac{\frac{\text{无机颗粒的质量比}}{\text{无机颗粒的绝对密度}}}{\frac{\text{无机颗粒的质量比}}{\text{无机颗粒的绝对密度}} + \frac{\text{树脂的质量比}}{\text{树脂的绝对密度}}} \times \frac{\text{无机颗粒的振实密度}}{\text{无机颗粒的绝对密度}} \times 100 \right) - \left(\frac{\frac{\text{树脂的质量比}}{\text{树脂的绝对密度}}}{\frac{\text{无机颗粒的质量比}}{\text{无机颗粒的绝对密度}} + \frac{\text{树脂的质量比}}{\text{树脂的绝对密度}}} \times 100 \right) \leq 60\%$$

[0039] 由高耐热聚合物树脂和无机颗粒及其组合组成的涂层使得生产能够同时确保高温下的热稳定性和高渗透率二者并且防止涂层因极佳的表面稳定性而脱落和破裂的多种产物。当高耐热聚合物树脂和无机颗粒的质量比小于30/70时,涂层的孔隙率降低,因为与无机颗粒的量相比,高耐热聚合物树脂的量更多,因而整个多孔复合膜的渗透率降低。虽然

高耐热聚合物树脂的含量高,但是在高温下,膜的收缩不能被充分防止。原因是失去了能够防止收缩的力,因为用于保证渗透率的网络结构变得松散,基底层本身的收缩力增加,无机颗粒之间的距离变长,即使为了在聚合树脂的熔化温度或更高的温度下防止基底层收缩,高耐热聚合物树脂的含量高也是如此。同时,当高耐热聚合物树脂与无机颗粒的质量比大于 5/95 时,可以制备具有高渗透率的微孔复合膜。但是,起连接无机颗粒与基底层的作用的高耐热聚合物树脂的量降低,因而粘合强度显著降低;例如,基底层与涂层彼此分离,无机粉末从膜表面脱离。结果是,不能防止基底层在高温下的收缩以及基底层易于脱落。此外,这导致无机物质在电池装配过程中刮掉,引起二次污染。

[0040] 在另一方面,考虑到上述高耐热聚合物树脂和无机颗粒之比,具有相对高密度的无机颗粒构成了固体含量(在其中溶解有高耐热聚合物树脂的溶剂中高耐热聚合物树脂和无机颗粒之和的比)的大部分。因此,包含高耐热聚合物树脂和无机颗粒的固体的含量优选为基于 100 重量份的溶剂的 10 重量份至 30 重量份。当固体含量小于 10 重量份时,所述固体含量有利于分散于溶液中以及涂层的形成,但因低粘性,所以涂层难以形成为具有目标厚度。此外,用于保持基底层的形状的无机颗粒和高耐热聚合物树脂的绝对量不足,因而涂层的结构不稳定,涂层易于从基底层脱落,导致可使用性降低。当固体含量大于 30 重量份时,在溶液中,固体含量(尤其是考虑到无机颗粒与高耐热聚合物树脂的上述比的无机颗粒的量)增加,因而在溶液中的分散不是极佳的,无机颗粒沉淀,溶液的粘性增加。这些问题可以增加在形成涂层的过程中形成不规则涂层的可能性,因而在通过干燥方法制备的最终涂层中会产生各种缺陷。

[0041] 此外,在微孔聚烯烃膜的至少一个表面上形成的涂层优选地具有 $3\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 。当涂层的厚度小于 $3\mu\text{m}$ 时,涂层的粘合强度降低。而当涂层的厚度大于 $8\mu\text{m}$ 时,电池中的电阻因涂层而增加许多,因而考虑到电池的渗透率和效率,电池的尺寸增加,电池的每单位面积的重量增加,引起电池的能量密度下降。此外,加厚的无机涂层易于破裂以及通过其任意移动(如折叠)而脱落,引起由于在卷绕产品时或者在装配电池的过程中破裂或从涂层脱落的外来材料而污染。

[0042] 在根据所有所述条件制备的微孔复合膜中,涂层具有 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 至 $14.0\text{g}/\text{m}^2$ 的重量。涂层的重量可以通过形成涂层之前微孔复合膜与形成涂层之后微孔复合膜的重量差来计算。当具有所述 $3\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 的厚度的涂层具有小于 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 的重量时,其意指高耐热聚合物树脂(其具有低密度)的含量高,因而这可以在高温下引起收缩。而当具有所述 $3\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 的厚度的涂层具有大于 $14.0\text{g}/\text{m}^2$ 的重量时,其意指当形成涂层时,无机颗粒不显著致密,因而其因低孔隙率、阻挡层和大重量而使电池的性质劣化。

[0043] 在本发明中,微孔复合膜(其中在形成涂层时使用无机颗粒)与电解质具有大大增加的亲和力,因而减少了因涂层形成而引起的渗透率降低。

[0044] 微孔聚烯烃膜的若干纳米的孔与待涂覆用于形成涂层的溶液具有极佳的亲和力。原因是构成微孔膜的基于聚烯烃的树脂的可溶性参数类似于所使用的有机溶剂的可溶性参数,致使因小微孔引起的容易的浸渍和毛细管现象。由于这个原因,用于形成涂层的高耐热聚合物树脂吸附于微孔膜的孔和溶剂中,然后通过干燥处理吸附于孔中。由于该步骤,微孔膜的孔具有减小的尺寸,引起总体渗透率降低。在本发明中,微孔复合膜的平均孔径(CCS_{ps})与微孔聚烯烃膜的平均孔径(S_{ps})之比优选为 $1.01 \leq S_{\text{ps}}/\text{CCS}_{\text{ps}} \leq 1.5$ 。当 $S_{\text{ps}}/$

CCS_{ps}的值大于 1.5 时,高耐热聚合物树脂涂覆在孔的内侧以防止发生其中微孔膜的孔在约 120℃至 150℃的温度下阻塞的关断现象。此外,随着孔被阻塞,电解质浸渍减少,因而电池的性能劣化。当 S_{ps}/CCS_{ps}的值小于 1.01 时,高耐热聚合物树脂较少插入微孔聚烯烃膜的孔中,因而不能维持涂层与微孔聚烯烃膜的粘合。结果是,涂层脱落。为了测量 CCS_{ps}值,通过使用胶带充分除去涂层,然后通过孔径测量装置实施测量。

[0045] 这样,高耐热聚烯烃树脂起到支持涂层的作用,还通过阻塞孔的内侧而起到降低渗透率的作用。为了补偿由被阻塞孔引起的渗透率降低,本发明采用在 80℃下电解质浸渍率为 1%至 20%的高耐热聚合物树脂。当电解质浸渍率小于 1%时,阻塞孔的树脂引起离子所通过的孔的面积减小,从而失去电池的功率。当电解质浸渍率大于 20%时,树脂膨胀,这减弱了与涂层中形成的无机颗粒的粘合强度,因而无机颗粒与高耐热聚烯烃树脂分离。

[0046] 在所制备的微孔复合膜中,涂层与微孔聚烯烃膜的粘合强度非常重要。用于确定粘合强度的参考级别示于表 1 中。

[0047] [表 1]

[0048]	级别	粘合强度
	级别 A	无机物质未涂在绘图纸上。
	级别 B	少量无机颗粒涂在绘图纸上, 10%或更小的涂覆表面脱落。
	级别 C	30%或更小的涂覆表面脱落。
	级别 D	50%或更小的涂覆表面脱落。
	级别 F	80%或更大的涂覆表面脱落。

[0049] 如表 1 所示,当粘合强度低于级别 B 时,无机物质在分切过程中被大量吹走,导致生产率下降。此外,无机物质吸附在微孔膜的表面上,引起二次缺陷如突出物。此外,在电池装配步骤中从生产线分离的无机物质导致生产率下降,并且在极端情况下,因为涂层脱落可导致电池性能的改变和不均一性。因此,在由本发明限定的粘合强度级别中,涂层优选地具有级别 B 或更高的粘合强度。

[0050] 本发明针对的微孔复合膜具有待在以下进行描述的 3 种性质。

[0051] 微孔复合膜的第一特性是防止基底层收缩。构成涂覆层的高耐热聚合物树脂和无机颗粒涂覆在致密结构的基底层上。即使在基底层收缩的高温下,高耐热聚合物树脂也不热变形,因此,其具有极佳的热稳定性。通过示出高耐热聚合物树脂与无机颗粒之间的极佳结合强度和致密地提供的无机颗粒的阻力(其在基底收缩时产生)防止基底层收缩时产生的收缩力。

[0052] 微孔复合膜的第二特性是对由外在刺激引起的拉伸的阻力。在高温下,当产生外在刺激(如外力或外在变形)时,阻力由涂覆在基底层上的高耐热聚合物树脂而升高。在高温下升高的阻力可以通过使用高温拉伸模量的概念来解释,并且在下文中详述。

[0053] 微孔复合膜的第三特性是与电池的功率相关的渗透率。通过提高高温下的安全性

和保持高水平的渗透率,可以提供适于高功率 / 高容量锂二次电池的隔板。

[0054] 因为本发明中使用的微孔聚烯烃膜是通过拉伸方法制备的,所以其在高温下收缩,特别地,其在熔化温度 (T_m) 或更高的温度下大大收缩。因此,在 170℃ (其不低于用作基底层的微孔聚烯烃膜的熔化温度) 下,面积收缩率为至少 50%。在另一方面,当高耐热聚合物树脂和无机颗粒同时用于涂层时,可以生产在高温下具有高渗透率和热稳定性的产品。

[0055] 对于根据本发明的微孔复合膜,其在 170℃ 下保持 1 小时的面积收缩率不超过 10%。通过高耐热聚合物树脂和无机颗粒的复杂协同作用以及待在下文中描述的拉伸模量的增加来防止收缩。复合微孔膜 (其收缩在纵向和横向受阻) 在厚度方向上收缩,因而膜的整个厚度以类似于基底层本身的孔隙率的比率减小。发生该现象是因为基底层的孔被阻塞。当面积收缩率大于 10% 时,因为电路短路的面积扩展,所以电池可点燃和爆炸。

[0056] 可以一般地通过应力 / 应变来表示拉伸模量,所述拉伸模量部分地有利于如上所述的防止收缩,并且允许测量对外在刺激的阻力。在其它方面,拉伸模量可以测量为当将应力施加于材料时材料的变形程度。可以通过测量当施加于材料的应力在高温下增加时材料的变形程度来确定测量材料在高温下对抗外在刺激的稳定性的标准。在电池的情况下,因外来材料 (如突出物如在充电和放电时作为一类锂反应物产生的枝晶) 发生了内部电路短路。当发生内部电路短路时,即刻能量集中在发生电路短路的部分,从而产生热,因而由于隔板的收缩,电路短路的面积基于发生电路短路的部分而逐渐变宽。在其中形成有涂层的微孔复合膜的情况下,由外来材料 (如枝晶) 引起的微孔复合膜的破裂最小化。此外,虽然发生了电路短路,但是拉伸模量因无机颗粒和高耐热聚合物树脂的使用而升高。结果是,当因外来材料产生应力时,阻力升高,并且未发生变形,导致高稳定性。此外,电池可以因电解液在高温等下的氧化反应而膨胀。在这种情况下,当电池膨胀时,隔板在纵向拉伸并且在横向相对收缩,其导致因电路短路而引起的危险。而当在复合膜中形成涂层时,微孔复合膜的拉伸模量升高。虽然产生了上述问题,但是微孔复合膜具有针对应力的阻力,因此,其不变形,使得防止可以产生的危险。

[0057] 在 130℃ 下,一般的微孔聚烯烃膜在纵向和横向上的拉伸模量均小于 0.5MPa,而本发明的具有涂层的微孔复合膜具有 0.5MPa 至 7.0MPa 的拉伸模量。当所使用的拉伸模量小于 0.5MPa 时,在基于聚烯烃的树脂的熔化温度 (T_m) 左右,膜易于因甚至轻微的力而变形,并且缺少用于关断针对外在刺激的变形的力。大多数一般的微孔聚烯烃膜具有 0.2MPa 或更小的拉伸模量,但拉伸模量可以增加至 0.5MPa,这取决于在制备微孔聚烯烃膜时所使用的基于聚烯烃的树脂的分子量和工艺方法。然而,当拉伸模量大于 7.0MPa 时,针对变形的阻力因高拉伸模量而太大,因而微孔聚烯烃膜未显示出在小于 T_m 的温度下产生的关断功能。

[0058] 此外,本发明的微孔复合膜的渗透率 (CCS_p) 与微孔聚烯烃膜的渗透率 (S_p) (基于 Gurley) 之比需要为 $1.1 \leq CCS_p/S_p \leq 3.5$ 。可以根据无机颗粒的种类、合适的无机物质和高耐热聚合物之比等来调节上述范围。当 CCS_p/S_p 的值小于 1.1 时,由于涂覆在微孔聚烯烃膜上的溶液而导致阻力增加小,但是涂层与基底层的粘合强度降低。而当 CCS_p/S_p 的值大于 3.5 时,电池的效率因涂层的低孔隙率以及其中形成有小孔或者难以形成孔的结构而降低。由于这个原因,电池的功率下降,因而该膜不适于具有高功率的目的的电池。此外,当微孔

复合膜的渗透率大于 450 秒时,电池的容量和功率下降,因而电池的效率降低。

[0059] 为了实现上述目标,用于制备本发明的微孔复合膜的方法包括:

[0060] 1) 制备微孔聚烯烃膜;

[0061] 2) 将高耐热聚合物树脂与无机颗粒混合以制备溶液;

[0062] 3) 将溶液涂覆在所述微孔聚烯烃膜的至少一个表面上从而形成涂层;以及

[0063] 4) 充分干燥并从所形成的涂层除去溶剂。

[0064] 将在下文中对其进行详述。

[0065] 根据所述方法,通过使用模具,由 20wt% 至 50wt% 的重均分子量为 2.0×10^5 至 6.5×10^5 的基于聚烯烃的树脂与 80wt% 至 50wt% 的稀释剂的混合物形成片型模制材料,并且可以单独使用或者组合使用一般的浇铸方法或压延方法。

[0066] 根据需要,微孔聚烯烃膜可以还包含添加剂如 UV 稳定剂、抗静电剂、氧化稳定剂等。

[0067] 在挤压温度下与树脂形成单相的任意有机液体化合物可用作本发明中使用的稀释剂。稀释剂的例子可包括脂肪烃或环烃如壬烷、癸烷、十氢化萘、石蜡油等;邻苯二甲酸酯,如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二辛酯等;芳酯,如二苯醚、苯醚等;具有 10 至 20 个碳原子的脂肪酸,如棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等;具有 10 至 20 个碳原子的脂肪醇,如棕榈酸醇、硬脂酸醇、油醇等;以及脂肪酯,其中具有 4 至 26 个碳原子的饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸中的一种或更多种脂肪酸(脂肪酸基团由以下组成:棕榈酸单酯、棕榈酸二酯或棕榈酸三酯;硬脂酸单酯、硬脂酸二酯和硬脂酸三酯;油酸单酯、油酸二酯或油酸三酯;亚麻油酸单酯、亚麻油酸二酯和亚麻油酸三酯等)通过酯键与具有 1 至 8 个羟基基团和 1 至 10 个碳原子的醇结合。如果满足相分离条件,则可以混合并使用上述材料中一种或更多种。

[0068] 将通过熔化/复合/挤压工序的熔化材料的单相冷却至室温,以生产具有预定厚度和宽度的片(相分离聚烯烃和稀释剂的步骤)。为了保证上述微孔聚烯烃膜的物理性能,将通过相分离步骤生产的片在以下条件下拉伸:总拉伸比为 25 倍至 70 倍,以及纵向拉伸比为 5 倍或更多,横向拉伸比为 5 倍。通过使用有机溶剂从经拉伸的膜提取稀释剂,并干燥所得的膜。可以根据需要对经干燥的膜进行热定型处理以最终除去残余应力和降低收缩率。热定型处理通过使膜定型、施加热以定型膜并且强制地把持膜而除去残余应力。在这里,当热定型温度高时,用于热定型的时间需要相对缩短,而当热定型温度低时,时间可以相对延长。用于热定型的时间优选为约 15 秒至 2 分钟。通过热定型步骤,可以使微孔聚烯烃膜的残余应力最小化,并且可以提高微孔复合膜的质量均一性。

[0069] 在步骤(2)中使用的高耐热聚合物树脂包括选自以下的一种或者更多种的混合物:聚苯砜、聚芳酯、聚醚砜和聚酰胺酰亚胺、聚苯并咪唑。

[0070] 为了制备步骤(2)中的溶液,可以使用如下方法:首先将高耐热聚合物树脂溶解于溶剂中,然后向其中添加无机颗粒,此外,也可以使用同时溶解高耐热聚合物树脂和无机颗粒的方法。在本发明中使用的有机颗粒可以包括可以在任意条件下溶解高耐热聚合物树脂并分散无机颗粒的那些。有机溶剂的具体例子包括选自以下的一种或更多种的混合物:四氯乙烷、二氯甲烷、氯仿、1,1,2-三氯乙烷、四氢呋喃、1,4-二噁烷、氯苯、环己酮、二甲基甲酰胺、丙酮、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基-2-吡咯烷酮等。

[0071] 为了在步骤 (3) 中形成涂层, 将溶解并分散于有机溶剂中的高耐热聚合物树脂和无机颗粒涂覆在微孔聚烯烃膜的至少一个表面上。无机颗粒可以首先通过使无机颗粒包含用于提高与高耐热聚合物树脂的粘合强度的基于硅烷的添加剂或基于酸的添加剂而改性, 并且可以选择性地与高耐热聚合物树脂溶液一起使用。

[0072] 在步骤 (3) 中, 在微孔聚烯烃膜上涂覆溶液的方法可包括棒涂法、杆涂法、模具涂覆法、线涂法、点涂法、微凹版 / 凹版涂覆法、浸涂法、喷涂法、旋涂法或其混合方法或者其改进方法。使以溶液状态涂覆在基底层上的涂层经历步骤 (4), 其中在预定的温度和湿度下通过干燥步骤除去溶剂。此处, 干燥方法并不具体地限定, 并且可包括鼓风、使用 IR 加热器、UV 固化等。

[0073] 此外, 本发明的微孔复合膜可以有利地用于电池 (如锂离子电池、燃料单元等) 的隔板。

[0074] 本发明的有益效果

[0075] 如上所述, 本发明的微孔复合膜可以使微孔聚烯烃膜的渗透率降低最小化, 并且通过高温下的高热稳定性而从根本上解决由电池的高功率 / 高容量引起的安全性问题。此外, 本发明的微孔复合膜具有均一厚度和极佳的质量, 从而使得能够生产稳定且可靠的电池。

附图说明

[0076] 本发明的上述和其他目的、特征和优点将通过结合附图给出的优选实施方案的以下描述而变得明显, 在附图中:

[0077] 图 1 是在形成涂层之前微孔膜表面的电子显微照片 (放大倍数为 20000 倍);

[0078] 图 2 是在形成涂层之后微孔膜表面的电子显微照片 (放大倍数为 20000 倍);

[0079] 图 3 示出用于测量 170°C 下的面积收缩率的方法。

具体实施方式

[0080] 在下文中, 将通过以下实施例对本发明进行详述, 但以下实施例的目的是对本发明进行说明而不意在限制本发明的范围。

[0081] [实施例]

[0082] 通过下述测试方法评价本发明微孔聚乙烯复合膜的若干性质。

[0083] (1) 厚度

[0084] 使用厚度精确度为 0.1 μm 的接触型厚度测量装置。

[0085] (2) 涂层的厚度

[0086] 当在微孔膜的表面上形成涂层时, 从涂覆之前微孔膜的厚度与涂覆之后微孔膜的厚度之差来计算涂层的厚度。在其中微孔膜的两个面都被涂覆的情况下, 使用涂覆之前微孔膜的厚度与涂覆之后微孔膜的厚度之差的一半作为涂层的厚度。

[0087] (3) 涂层的孔隙率 (%)

[0088] (a) 测量高耐热聚合物树脂与无机颗粒的质量比以及无机颗粒的密度, 然后使用所测得的值通过下述式 1 计算孔隙率。

[0089] [式 1]

[0090]

$$100 - \left(\frac{\frac{\text{无机颗粒的质量比}}{\text{无机颗粒的绝对密度}} + \frac{\text{树脂的质量比}}{\text{树脂的绝对密度}}}{\frac{\text{无机颗粒的质量比}}{\text{无机颗粒的绝对密度}} + \frac{\text{树脂的质量比}}{\text{树脂的绝对密度}}} \times \frac{\text{无机颗粒的振实密度}}{\text{无机颗粒的绝对密度}} \times 100 \right) - \left(\frac{\frac{\text{树脂的质量比}}{\text{树脂的绝对密度}}}{\frac{\text{无机颗粒的质量比}}{\text{无机颗粒的绝对密度}} + \frac{\text{树脂的质量比}}{\text{树脂的绝对密度}}} \times 100 \right)$$

[0091] (4) 颗粒尺寸

[0092] 通过从电子显微镜照片测量的相对于膜表面的明显的孔尺寸来测量颗粒尺寸。

[0093] (5) 平均孔径

[0094] 使用孔隙度仪 (PMI Inc. 的 CFP-1500-AEL) 通过毛细管流动孔隙分析仪测量平均孔尺寸。微孔聚烯烃膜在表面张力值已知的特定液体 (Galwick) 中是湿的, 于是测量在特定压力下通过孔的氮气的量, 同时氮气的压力在 0psig (磅 / 平方英尺, 表压) 至 400psig 的范围内增加。通过由下述式 2 进行计算, 从所得测量值假设孔的孔径。

[0095] [式 2]

$$[0096] \quad p = 4 \gamma \cos \theta / d$$

[0097] 其中, p = 通过孔的压力变量

[0098] γ = 液体的表面张力[0099] θ = 液体的接触角度

[0100] d = 孔径

[0101] 当通过式 2 获得孔径和孔分布时, 通过下述式 3 从这些值计算重均孔尺寸。

[0102] [式 3]

$$[0103] \quad \text{重均孔尺寸} = (\sum d_i^2 \times f_i) / (\sum d_i \times f_i)$$

[0104] 其中, d_i = 第 (i) 个孔的直径[0105] f_i = 第 (i) 个孔的分布率; 以及[0106] 以供参考, $\sum f_i = 1$ 。[0107] (6) 无机颗粒的密度

[0108] (a) 基于 MSDS 的绝对特定重量用于绝对密度。

[0109] (b) 根据 KS L 1621 标准测量振实密度。

[0110] (7) 气体渗透率 (Gurley 透气度测定仪)

[0111] 使用孔测量装置 (Gurley 透气度测定仪; Toyoseiki Inc) 测量气体渗透率。它是根据预定体积 (100ml) 的气体在预定压力 (约 1psig 至 2psig) 下通过预定面积 (1 平方英寸) 所需的时间来限定的, 气体渗透率单位为秒。

[0112] (8) 击穿强度 (N/μm)

[0113] 当以 120mm/分钟的速度对样品施加压力时, 使用 INSTRON Inc 的 UTM (通用测试机, Universal Test Machine) 3345 测量击穿强度。此处, 将直径为 1.0mm 且曲率半径为 0.5mm 的针头用于针。

[0114] [式 4]

[0115] 击穿强度 ($\text{N}/\mu\text{m}$) = 所测量的载荷 (N) $\div$ 隔板厚度 (μm)

[0116] (9) 使用 ASTM D882 测量弹性强度

[0117] (10) 收缩率

[0118] 如图 3 所示,将样品(其中聚四氟乙烯片插在玻璃板之间且对微孔复合膜施加 $7.5\text{mg}/\text{mm}^2$ 的力)在烘箱中于 170°C 下保持 1 小时,然后测量纵向和横向的收缩率,然后以百分比计算最终的面积收缩率。

[0119] (11) 拉伸模量

[0120] 使用 TA Inc. 的热-机械分析 (TMA) 装置。采用 $5\text{mm}\times 8\text{mm}$ 的试片作为样品,通过使用力斜坡模式 (force ramp mode) 设置成连续维持 0.01N 的初始载荷值,即使在温度上升时也是如此。温度上升率为 5°C 份钟,在温度达到 130°C (其为测量温度) 之后,进行稳定化 30 秒。随着载荷以 $0.1\text{N}/\text{分钟}$ 的速率从 0.1N 增加到 0.4N ,测量针对各个载荷的应变。拉伸模量是通过应力除以应变获得的值,并且表示应力-应变曲线的斜率。拉伸模量是由从变形起始点到屈服点的部分应力变量比应变而限定的。

[0121] (12) 关断温度

[0122] 在阻抗可测量的简易电池中测量微孔复合膜的关断温度。通过将微孔复合膜置于两个石墨电极之间并注入电解质来装配简易电池,在电解质中, 1M 的六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解于 1 : 1 的碳酸亚乙酯和碳酸丙烯酯溶液中。通过使用 1KHz 的交流电,利用以 5°C 份钟的速率从 25°C 升高至 200°C 的温度测量电阻。此处,将电阻迅速地增加至数百至数千欧姆或更高的温度确定为关断温度。

[0123] (13) 热变形温度

[0124] 通过 ASTM D-648 方法测量热变形温度。

[0125] (14) 电解质浸渍速率

[0126] 通过以下来测量高耐热聚合物树脂的电解质浸渍速率:将高耐热聚合物树脂用 80°C 的电解质浸渍 1 周,在电解质中, 1M 的六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解于 1 : 1 的碳酸亚乙酯和碳酸丙烯酯溶液中;然后,用乙醇洗涤,在真空烘箱中于 80°C 下干燥 3 小时,并称重。

[0127] (15) 粘合强度

[0128] 将动态摩擦系数为 0.15 的黑色绘图纸 (宽度: 2cm) 置于涂覆表面上,当向绘图纸施加 $200\text{g}/\text{cm}^2$ 的重量时,抽出绘图纸。此时,基于涂覆表面涂在绘图纸或者涂覆表面脱落时的量确定参考粘合强度。

[0129] 级别 A :无机物质未涂在绘图纸上。

[0130] 级别 B :少量无机物质涂在绘图纸上, 10% 或更小的涂覆表面脱落。

[0131] 级别 C : 30% 或更小的涂覆表面脱落。

[0132] 级别 D : 50% 或更小的涂覆表面脱落。

[0133] 级别 F : 80% 或更多的涂覆表面脱落。

[0134] [实施例 1]

[0135] 微孔聚烯烃膜的厚度为 $20\mu\text{m}$, 表层的平均孔径为 35nm , 气体渗透率 (Gurley) 为 180 秒, 击穿强度为 $0.22\text{N}/\mu\text{m}$ 。

[0136] 为了在微孔聚烯烃膜 (基底层) 的一个表面上形成涂层, 通过将 $10\text{wt}\%$ 的聚芳酯

(PAR) (其熔化温度为 201℃) 和 90wt% 的 Al_2O_3 粉末 (平均粒径 : 0.6 μm ; 孔隙率 : 51% ; 表面积 : 7.0 m^2/g) 溶解于 1,4-二噁烷中来制备总固体含量为 20% 的涂覆溶液。通过使用棒涂法用涂覆溶液来涂覆基层的一个表面,然后在 50% 的湿度下于 50℃ 的烘箱中以预定体积的空气干燥以除去 1,4-二噁烷。最后,在基层上形成厚度为 3.4 μm 的涂层。在所得的膜中,粘合强度为级别 A,在 170℃ 下保持 1 小时的面积收缩率为 1.2%,涂层的孔隙率为 46%,在 130℃ 下在纵向和横向上的拉伸模量分别为 5.2MPa 和 3.9MPa,气体渗透率为 205 秒, CCS_p (微孔复合膜的渗透率) / S_p (微孔聚烯烃膜的渗透率) = 1.14。在除去表面后所测量的平均孔径为 32nm, S_{ps} (微孔聚烯烃膜的平均孔径) / CCS_{ps} (微孔复合膜的平均孔径) = 1.09。

[0137] [实施例 2]

[0138] 微孔聚烯烃膜的厚度为 9 μm , 表层的平均孔径为 39nm, 气体渗透率 (Gurley) 为 150 秒, 击穿强度为 0.35N / μm 。

[0139] 为了在微孔聚烯烃膜 (基层) 的两个表面上形成涂层, 通过将 26wt% 的聚醚砜 (PES) (其熔化温度为 220℃) 和 74wt% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末 (平均粒径 : 1.2 μm ; 孔隙率 : 42% ; 表面积 : 3.3 m^2/g) 溶于 NMP 中来制备总固体含量为 12% 的涂覆溶液。通过使用浸涂法用涂覆溶液来涂覆基层的两个表面,然后在 50% 的湿度下于 50℃ 的烘箱中以预定体积的空气干燥以除去 NMP。最后,在基层上形成厚度为 5.3 μm 的涂层。在所得的膜中,粘合强度为级别 A,在 170℃ 下保持 1 小时的面积收缩率为 9.5%,涂层的孔隙率为 39%,在 130℃ 下在纵向和横向上的拉伸模量分别为 1.8MPa 和 1.2MPa,气体渗透率为 420 秒, CCS_p/S_p = 2.80。在除去表面后所测量的平均孔径为 30nm, S_{ps} (微孔聚烯烃膜的平均孔径) / CCS_{ps} (微孔复合膜的平均孔径) = 1.30。

[0140] [实施例 3]

[0141] 微孔聚烯烃膜的厚度为 28 μm , 表层的平均孔径为 43nm, 气体渗透率为 110 秒, 击穿强度为 0.16N / μm 。

[0142] 为了在微孔聚烯烃膜 (基层) 的一个表面上形成涂层, 通过将 12wt% 的聚碳酸酯 (PC) (其熔化温度为 230℃) 和 88wt% 的 Al_2O_3 粉末 (平均粒径 : 0.8 μm ; 孔隙率 : 78% ; 表面积 : 5.6 m^2/g) 溶解于二氯甲烷 (MC) 中来制备总固体含量为 25% 的涂覆溶液。通过使用模具涂覆法用涂覆溶液来涂覆基层的一个表面,然后在 50% 的湿度下于 50℃ 的烘箱中以预定体积的空气干燥以除去 MC。最后,在基层上形成厚度为 6 μm 的涂层。在所得的膜中,粘合强度为级别 A,在 170℃ 下保持 1 小时的面积收缩率为 8.8%,涂层的孔隙率为 58%,在 130℃ 下在纵向和横向上的拉伸模量分别为 3.2MPa 和 2.4MPa,气体渗透率为 210 秒, CCS_p/S_p = 1.91。在除去表面后所测量的平均孔径为 41nm, S_{ps} (微孔聚烯烃膜的平均孔径) / CCS_{ps} (微孔复合膜的平均孔径) = 1.05。

[0143] [实施例 4]

[0144] 微孔聚烯烃膜的厚度为 15 μm , 表层的平均孔径为 58nm, 气体渗透率为 56 秒, 击穿强度为 0.24N / μm 。

[0145] 为了在微孔聚烯烃膜 (基层) 的两个表面上形成涂层, 通过将 6wt% 的聚芳酯 (PAR) (其熔化温度为 201℃) 和 94wt% 的 BaTiO_3 粉末 (平均粒径 : 0.45 μm ; 孔隙率 : 58% ; 表面积 : 4.2 m^2/g) 溶解于四氢呋喃 (THF) 中来制备总固体含量为 28% 的涂覆溶液。通过

使用浸涂法用涂覆溶液来涂覆基层的两个表面,然后在 50% 的湿度下于 50℃ 的烘箱中以预定体积的空气干燥以除去 THF。最后,在基层上形成厚度为 4 μm 的涂层。在所得的膜中,粘合强度为级别 B,在 170℃ 下保持 1 小时的面积收缩率为 3.2%,涂层的孔隙率为 27%,在 130℃ 下在纵向和横向上的拉伸模量分别为 6.2MPa 和 1.2MPa,气体渗透率为 180 秒, $CCS_p/S_p = 3.21$ 。在除去表面后所测量的平均孔径为 50nm, S_{ps} (微孔聚烯烃膜的平均孔径)/ CCS_{ps} (微孔复合膜的平均孔径) = 1.16。

[0146] [对比例 1]

[0147] 微孔聚烯烃膜的厚度为 25 μm,表层的平均孔径为 48nm,气体渗透率为 120 秒,击穿强度为 0.19N/μm。

[0148] 使用在其上没有涂层形成的微孔聚烯烃膜在 170℃ 下保持 1 小时获得面积收缩率为 85%,在 130℃ 下在纵向和横向上的拉伸模量分别为 0.18MPa 和 0.07MPa。

[0149] [对比例 2]

[0150] 微孔聚烯烃膜的厚度为 12 μm,表层的平均孔径为 36nm,气体渗透率为 230 秒,击穿强度为 0.27N/μm。

[0151] 通过将 15wt% 的聚砜 (PSf) (其熔化温度为 190℃) 溶解于 NMP 中来制备涂覆溶液。通过使用微凹版涂覆法用涂覆溶液 (其中,15wt% 的熔化温度为 190℃ 的聚砜 (PSf) 溶解于 NMP 中) 来涂覆微孔聚烯烃膜 (基层) 的一个表面,然后干燥以除去 NMP,接着,用水浸渍。最后,在基层上形成厚度为 5 μm 的涂层。在所得的膜中,粘合强度为级别 A,在 170℃ 下保持 1 小时的面积收缩率为 78%,涂覆层的孔隙率为 66%,在 130℃ 下在纵向和横向上的拉伸模量分别为 0.36MPa 和 0.16MPa,气体渗透率为 265 秒, $CCS_p/S_p = 1.15$ 。在除去表面后所测量的平均孔径为 35nm, S_{ps} (微孔聚烯烃膜的平均孔径)/ CCS_{ps} (微孔复合膜的平均孔径) = 1.03。

[0152] [对比例 3]

[0153] 微孔聚烯烃膜的厚度为 14 μm,表层的平均孔径为 23nm,气体渗透率为 350 秒,击穿强度为 0.18N/μm。

[0154] 为了在微孔聚烯烃膜 (基层) 的一个表面上形成涂层,通过将 20wt% 的聚芳酯 (PAR) (其熔化温度为 201℃) 和 80wt% 的 CaCO₃ 粉末 (平均粒径:0.08 μm;孔隙率:38%;表面积:20m²/g) 溶解于四氢呋喃 (THF) 中来制备总固体含量为 7% 的涂覆溶液。通过使用模具涂覆法用涂覆溶液来涂覆基层的一个表面,然后在 50% 的湿度下于 50℃ 的烘箱中以预定体积的空气干燥以除去丙酮。最后,在基层上形成厚度为 2.5 μm 的涂层。在所得的膜中,粘合强度为级别 F,在 170℃ 下保持 1 小时的面积收缩率为 63%,涂覆层的孔隙率为 31%,在 130℃ 下在纵向和横向上的拉伸模量分别为 0.15MPa 和 0.09MPa,气体渗透率为 500 秒, $CCS_p/S_p = 1.43$ 。在除去表面后所测量的平均孔径为 16nm, S_{ps} (微孔聚烯烃膜的平均孔径)/ CCS_{ps} (微孔复合膜的平均孔径) = 1.44。

[0155] [对比例 4]

[0156] 微孔聚烯烃膜的厚度为 33 μm,表层的平均孔径为 44nm,气体渗透率为 130 秒,击穿强度为 0.11N/μm。

[0157] 为了在微孔聚烯烃膜 (基层) 的一个表面上形成涂层,通过将 50wt% 的聚偏二氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) (其熔化温度为 150℃) 和 50wt% 的硅树脂粉末 (平均粒径:

0.8 μm ;孔隙率 :81% ;表面积 :25 m^2/g) 溶解于氯仿 (CHF) 中来制备总固体含量为 15% 的涂覆溶液。通过使用棒涂法用涂覆溶液来涂覆基层的一个表面,然后在 50% 的湿度下于 50℃ 的烘箱中以预定体积的空气干燥以除去氯仿。最后,在基层上形成厚度为 7 μm 的涂层。在所得的膜中,粘合强度为级别 D,在 170℃ 下保持 1 小时的面积收缩率为 75%,涂覆层的孔隙率为 46%,在 130℃ 下在纵向和横向上的拉伸模量分别为 0.29MPa 和 0.28MPa,气体渗透率为 480 秒, $\text{CCS}_p/\text{S}_p = 3.69$ 。在除去表面后所测量的平均孔径为 40nm, S_{ps} (微孔聚烯烃膜的平均孔径)/ CCS_{ps} (微孔复合膜的平均孔径) = 1.10。

[0158] [对比例 5]

[0159] 微孔聚烯烃膜的厚度为 7 μm , 表层的平均孔径为 35nm, 气体渗透率为 210 秒, 击穿强度为 0.42N/ μm 。

[0160] 为了在微孔聚烯烃膜 (基层) 的一个表面上形成涂层, 通过将 10wt% 的聚苯硫醚 (PPSU) (其熔化温度为 220℃) 和 90wt% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末 (平均粒径 :0.7 μm ;孔隙率 :60% ;表面积 :4.5 m^2/g) 溶解于二甲基乙酰胺 (DCB) 中来制备总固体含量为 30% 的涂覆溶液。通过使用浸涂法用涂覆溶液来涂覆基层的两个表面,然后在 50% 的湿度下于 50℃ 的烘箱中以预定体积的空气干燥以除去二甲基乙酰胺。最后,在基层上形成厚度为 11 μm 的涂层。在所得的膜中,粘合强度为级别 C,在 170℃ 下保持 1 小时的面积收缩率为 1.2%,涂覆层的孔隙率为 23%,在 130℃ 下在纵向和横向上的拉伸模量分别为 7.6MPa 和 5.2MPa,气体渗透率为 1170 秒, $\text{CCS}_p/\text{S}_p = 5.57$ 。在除去表面后所测量的平均孔径为 20nm, S_{ps} (微孔聚烯烃膜的平均孔径)/ CCS_{ps} (微孔复合膜的平均孔径) = 1.75。

[0161] 表 2 示出上述实施例和对比例的微孔聚烯烃膜的物理性能测量结果。

[0162] [表 2]

[0163]

	基层的厚度 (μm)	表层的平均孔径 (nm)	气体渗透率 (秒)	击穿强度 (N/ μm)
实施例 1	20	35	180	0.22
实施例 2	9	39	150	0.35
实施例 3	28	43	110	0.16
实施例 4	15	58	56	0.24
对比例 1	25	48	120	0.19
对比例 2	12	36	230	0.27
对比例 3	14	23	350	0.18
对比例 4	33	44	130	0.11
对比例 5	7	35	210	0.42

[0164] 表 3 简要地示出了实施例和对比例的涂覆方法。

[0165] [表 3]

[0166]

	聚合物 树脂	无机物 质	无机颗粒的 平均直径 (μm)	无机颗粒 的孔隙率 (%)	无机颗粒 的表面积 (m^2/g)	含量比	溶剂	固体含 量(%)
实施例 1	PAR	Al_2O_3	0.6	51	7	10:90	1,4-二 噁烷	20
实施例 2	PES	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1.2	42	3.3	26:74	NMP	12
实施例 3	PC	Al_2O_3	0.8	78	5.6	12:88	MC	25
实施例 4	PAR	BaTiO_3	0.45	58	4.2	6:94	THF	28
对比例 1	-	-	-	-	-	-	-	-
对比例 2	PSf	-	-	-	-	-	NMP	15
对比例 3	PAR	CaCO_3	0.08	38	20	20:80	THF	7
对比例 4	PVDF-HFP	硅	0.8	81	25	50:50	CHF	15
对比例 5	PPSU	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.7	60	4.5	10:90	DCB	30

[0167] 表 4 示出上述实施例和对比例的微孔复合膜的物理性能测量结果。

[0168] [表 4]

[0169]

	涂层的 厚度	170℃下 的面积 收缩率 (%)	涂层的 孔隙率 (%)	纵向拉 伸模量 (MPa)	横向拉伸 模量 (MPa)	气体渗透 率(秒)	CCS_p/S_p	平均孔 径 (nm)	$\text{S}_{ps}/\text{CCS}_{ps}$	粘合强度 (级别)
实施例 1	5	1.20	46	5.2	3.9	205	1.14	32	1.09	A
实施例 2	5.3	9.50	39	1.8	1.2	420	2.80	30	1.30	A
实施例 3	6	8.80	58	3.2	2.4	210	1.91	41	1.05	A
实施例 4	4	3.20	27	6.2	1.2	180	3.21	50	1.16	B
对比例 1	-	85	-	0.18	0.07	-	-	-	-	-
对比例 2	5	78	66	0.36	0.16	265	1.15	35	1.03	A
对比例 3	2.5	63	31	0.15	0.09	500	1.43	16	1.44	F
对比例 4	7	75	46	0.29	0.28	480	3.69	40	1.10	F
对比例 5	11	1.2	23	7.6	5.2	1170	5.57	20	1.75	C

[0170] 如表 4 所示,由实施例 1 至 4 生产的每种微孔复合膜的面积收缩率(170℃,1 小时)为 10%或更小、纵向拉伸模量和横向拉伸模量分别为 0.5MPa 至 7.0MPa,微孔复合膜的渗透率(CCS_{ps})与微孔聚烯烃膜的渗透率(S_{ps})之比为 $1.1 \leq CCS_{ps}/S_{ps} \leq 3.5$,微孔复合膜的渗透率为 450 秒或更小。

[0171] 本发明的微孔复合膜可以使微孔聚烯烃膜的渗透率降低最小化,实现极佳的粘合强度,并且在根本上解决由电池的高功率和高容量引起的安全性问题。此外,根据本发明,可以生产具有均一厚度和极佳质量的微孔复合膜的稳定且可靠的电池。

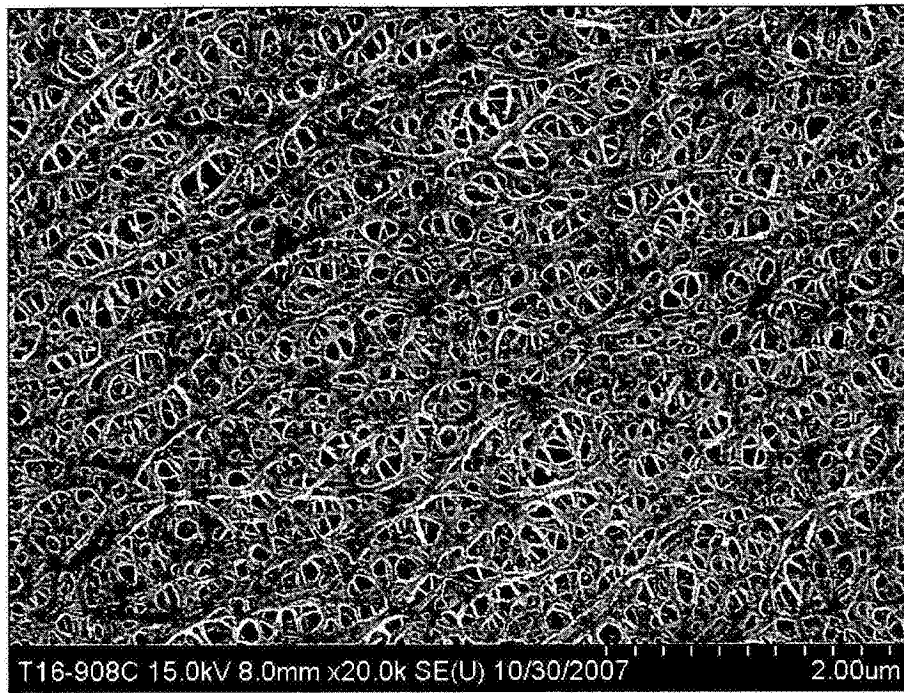


图 1



图 2

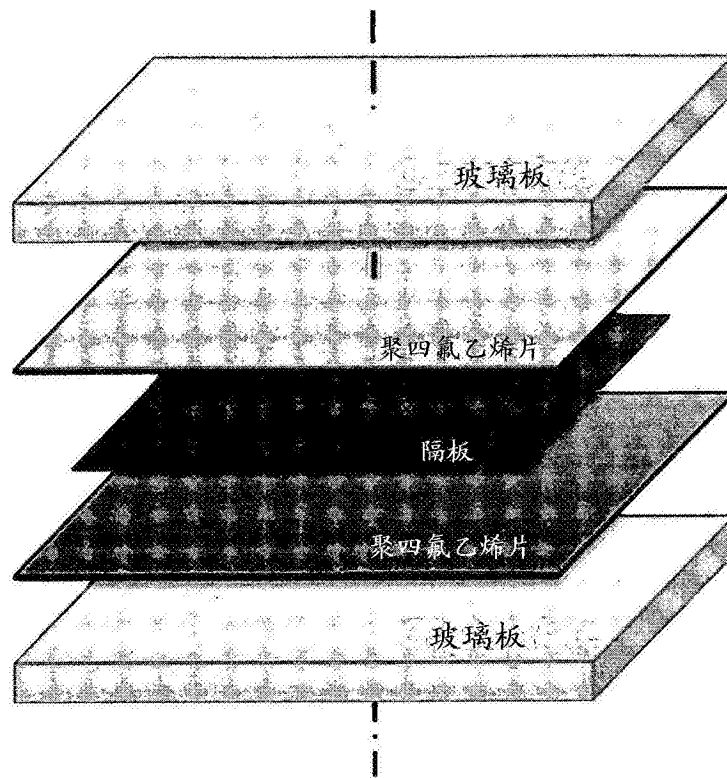


图 3