



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103168375 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 19

(21) 申请号 201180037929. 6

代理人 王景林

(22) 申请日 2011. 07. 29

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01M 2/16 (2006. 01)

61/369, 907 2010. 08. 02 US

61/369, 959 2010. 08. 02 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 01. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/045811 2011. 07. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02012/018675 EN 2012. 02. 09

(71) 申请人 赛尔格有限责任公司

地址 美国北卡罗莱纳州

(72) 发明人 C·格伦·温斯利

卡洛斯·R·纳格力特

吉尔·V·沃森

(74) 专利代理机构 北京王景林知识产权代理事

务所 11320

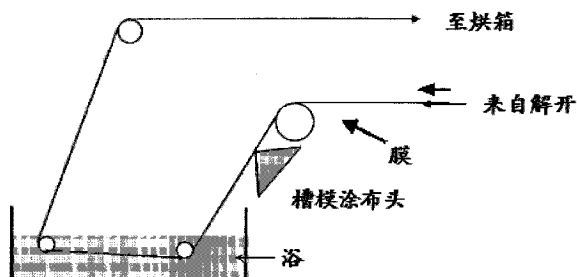
权利要求书2页 说明书20页 附图22页

(54) 发明名称

高熔温微孔锂离子可充电电池的隔板及其制备与使用方法

(57) 摘要

本发明公开或提供了高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、闭合高熔融温度电池隔板、电池隔板、膜片、复合物等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触,制造、测试和/或使用这种隔板、膜片、复合物等的方法,和/或包括一个或多个这种隔板、膜片、复合物等的电池、锂离子可充电电池等。



1. 一种高熔融温度微孔锂离子可充电电池的隔板或隔板膜片,如本文中所示或描述(有或没有闭合),其在将电池于升高的温度下保持至少一个短时间段时防止阳极与阴极之间接触。

2. 一种锂离子可充电电池,包括一个或多个根据权利要求1所述的高熔融温度微孔锂离子可充电电池的隔板或隔板膜片。

3. 根据权利要求1所述的闭合锂离子可充电电池的隔板。

4. 一种用于锂离子可充电电池的电池隔板或隔板膜片,其能够在例如约160摄氏度或以上的高温条件下至少部分地正常工作至少一个短时间段,其中所述部分地正常工作包括保持所述电极(阳极和阴极)在实体上分开。

5. 根据权利要求4所述的隔板或膜片,其中所述隔板是在约130摄氏度闭合的闭合高熔融温度隔板,但在约160摄氏度下保持所述电极(阳极和阴极)在实体上分开。

6. 一种微孔电池隔板,其包括至少一个膜片、膜、复合物、层、涂层、或部件,所述膜片、膜、复合物、层、涂层、或部件具有优选>160摄氏度的高熔融温度,并且具有在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触所需的高度的尺寸或结构完整性。

7. 根据权利要求6所述的隔板,其中,所述隔板是以下中的至少之一:具有高度尺寸或结构完整性的高温熔融完整性(HTMI)隔板,包括在其至少一面上涂有高玻璃化转变温度(T_g)聚合物或共混物(或粘结剂)的多孔膜片的高熔融温度电池隔板,用高T_g聚合物或共混物制成的独立式(单层或多层片)多孔膜片,或能够在锂离子可充电电池、电池单元、电池组、电池、蓄电池、电容器中直到250摄氏度保持其物理结构的高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板或膜片,等等。

8. 根据权利要求6所述的隔板,由一种或多种聚合物组成,所述聚合物的玻璃化转变温度(T_g)大于165摄氏度、优选大于180摄氏度、更优选为至少250摄氏度,且任选可溶于至少一种中等挥发性的溶剂。

9. 根据权利要求8所述的隔板,由至少一个施加至微孔基底膜片或膜的单面或双面高T_g聚合物涂层组成,或者由自持式高T_g聚合物微孔隔板或膜片组成。

10. 根据权利要求9所述的隔板,带有涂布在由热塑性聚合物制成的微孔基底膜片或膜上的高T_g聚合物,所述热塑性聚合物包括但不限于聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、以及它们的共混物、混合物、或组合物。

11. 根据权利要求10所述的隔板,其中,这种微孔基底膜片通过干拉伸工艺(称为**Celgard**[®]干拉伸工艺)、通过也称为相分离或萃取工艺的湿法工艺、或通过颗粒拉伸工艺等进行制造。

12. 根据权利要求10所述的隔板,其中,所述基底膜片可以是单层(一个或多个层片)或多层膜片,如三层膜片,例如聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)或聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯(PE/PP/PE),双层膜片(PP/PE或PE/PP),等等。

13. 根据权利要求10所述的隔板,其中,诸如聚丙烯的所述基底膜片可任选经预处理,以便改变膜片的表面特性并改善高T_g聚合物涂层对基底膜片的粘附性,并且其中,所述预处理可包括但不限于涂底料、拉伸、电晕处理、等离子体处理、和/或涂层,如在其一面或两面上的表面活性剂涂层。

14. 根据权利要求 10 所述的隔板,其中,可通过以下方式之一施加所述高 Tg 聚合物:涂布步骤接着是浸渍步骤,且其中,将高 Tg 涂布膜片浸入胶凝浴以沉淀所述高 Tg 聚合物并移除用于高 Tg 聚合物的溶剂,以便形成高 Tg 多孔涂层或层;或者涂布步骤接着是浸渍步骤,其中,将高 Tg 涂布膜片浸入浴里以沉淀所述高 Tg 聚合物。

15. 根据权利要求 10 所述的隔板,其中,所述高 Tg 聚合物是聚苯并咪唑 (PBI)。

16. 根据权利要求 10 所述的隔板,其中,所述高温涂层或层包含聚苯并咪唑 (PBI) 和气相氧化铝。

17. 根据权利要求 16 所述的隔板,其中,以 PBI、氧化铝颗粒、和 DMAc 的涂布溶液或浆料施加所述涂层。

18. 一种高熔融温度电纺丝涂布的微孔锂离子可充电电池的隔板或隔板膜片,其在将电池于升高的温度下保持短时间段时防止阳极与阴极之间接触。

19. 一种锂离子可充电电池、电池单元、电池组、蓄电池、电容器等,包括一个或多个根据权利要求 18 所述的高温电纺丝涂布的隔板或隔板膜片。

20. 高熔融温度微孔电池隔板、闭合高熔融温度电池隔板、电池隔板、膜片、膜、复合物、涂层、层、部件等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触,制造、测试、和 / 或使用这种隔板、膜片、膜、复合物、涂层、层、部件等的方法,和 / 或包括一个或多个这种隔板、膜片、膜、复合物、涂层、层、部件等的电池、锂离子可充电电池等,如本文中所示或描述。

高熔融微孔锂离子可充电电池的隔板及其制备与使用方法

发明领域

[0001] 本发明涉及高熔融温度微孔电池隔板、高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、闭合电池隔板、电池隔板、膜片、复合物、部件等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触,涉及制造、测试和 / 或使用这种隔板、膜片、复合物、部件等的方法,和 / 或包括一个或多个这种隔板、膜片、复合物等的锂离子电池、锂离子可充电电池、电池等。至少选定的实施方案涉及高熔融温度涂布的微孔锂离子可充电电池隔板,涉及高熔融温度微孔锂离子充电电纺丝涂布的电池隔板、电纺丝隔板膜片等,涉及制造和 / 或使用这种涂布的隔板、电纺丝涂布的隔板、电纺丝隔板膜片等的方法,和 / 或涉及包括一个或多个这种涂布的隔板、电纺丝涂布的隔板、隔板膜片等的锂离子可充电电池。

[0002] 发明背景

[0003] 锂离子电池的制造商致力于生产在某些极端条件和在高温下闭合的锂离子可充电电池。

[0004] 虽然电池隔板是为人熟知的,如由北卡罗莱纳州夏洛特的 Celgard, LLC 制造和销售的高品质聚烯烃锂离子可充电电池隔板,但需要用于至少某些极端条件、高温的改进型或新型电池隔板、高熔融温度微孔电池隔板、高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、膜片、复合物、部件等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触,需要制造、测试和 / 或使用这种隔板、膜片、复合物、部件等的方法,和 / 或需要包括一个或多个这种隔板、膜片、复合物等的锂离子电池、锂离子可充电电池、电池等。

[0005] 此外,需要用于至少某些高温应用的改进型或新型电池隔板,高熔融温度涂布的微孔锂离子可充电电池隔板、高熔融温度微孔锂离子充电电纺丝涂布的电池隔板、电纺丝隔板膜片等,制造和 / 或使用这种涂布的隔板、电纺丝涂布的隔板、电纺丝隔板膜片等的方法,和 / 或包括一个或多个这种涂布的隔板、电纺丝涂布的隔板、电纺丝隔板膜片等的锂离子可充电电池。

发明内容

[0006] 本发明的至少某些实施方案可解决如下需求:用于至少某些极端条件、高温的改进型或新型电池隔板、高熔融温度微孔电池隔板、高熔融温度微孔锂离子(Li⁺离子)可充电电池隔板、电池隔板、膜片、膜、复合物等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触,制造、测试和 / 或使用这种隔板、膜片、复合物、部件等的方法,和 / 或包括一个或多个这种隔板、膜片、复合物等的锂离子电池、锂离子可充电电池、其它电池等(包括电池、电池单元、电池组、蓄电池、电容器等)。这种锂离子电池、或其它电池、电池单元、电池组等可具有任意的形状、尺寸和 / 或构造,如圆筒形、扁平形、矩形、大尺度(如大尺度电动汽车(EV))、棱柱形、钮扣形、封套形、箱形等。

[0007] 本发明至少选定的实施方案涉及高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、膜片、膜、复合物、部件等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触,涉及制造、测试和 / 或使用这种隔板、膜片、复合物、部件等的方法,和 / 或涉及包括一

个或多个这种隔板、膜片、复合物等的锂离子可充电电池。

[0008] 至少某些实施方案涉及用于至少某些高温应用的改进型或新型电池隔板,涉及高熔融温度涂布的微孔锂离子可充电电池隔板,涉及高熔融温度微孔锂离子充电电纺丝涂布的电池隔板,涉及电纺丝隔板膜片,涉及制造和/或使用这种涂布的隔板、电纺丝隔板、电纺丝膜片的方法,和/或涉及包括一个或多个这种涂布的隔板、电纺丝涂布的隔板、电纺丝隔板膜片等的锂离子可充电电池。

[0009] 锂离子电池的制造商致力于获得能够在高温(例如,在约摄氏 160 度(摄氏度)、优选在约 180 摄氏度、更优选在约 200 摄氏度,最优选在约 220 摄氏度或更高)下至少部分地正常工作至少一个短时间段的锂离子可充电电池。这种部分地正常工作优选包括在高温下至少保持电极(阳极和阴极)物理上分开至少一个短时间段,并且还可包括闭合或关断、全闭合、部分闭合,允许或提供电极之间至少部分的离子流动,或者甚至是完全的离子流动。例如,隔板的一个层可在约 130 摄氏度闭合,但隔板的另一层优选地在约 160 摄氏度、优选在约 180 摄氏度、更优选在约 200 摄氏度、最优选在约 220 摄氏度或以上保持电极(阳极和阴极)物理上分开至少 5 分钟、优选 15 分钟且更优选 60 分钟,这就是在高温下部分地正常工作。在另一实施方案中,可能优选的隔板保持电极(阳极和阴极)物理上分开至少 5 分钟、优选至少 15 分钟,且更优选至少 60 分钟,并且在约 160 摄氏度下提供电极之间的全闭合(无离子流动)(例如在 130 摄氏度闭合)。在另一实施方案中,可能优选的隔板在约 180 摄氏度下保持电极(阳极和阴极)物理上分开至少 5 分钟、优选至少 15 分钟,且更优选至少 60 分钟。在另一实施方案中,可能优选的隔板在约 200 摄氏度下保持电极(阳极和阴极)物理上分开至少 5 分钟、优选至少 15 分钟,且更优选至少 60 分钟。在另一实施方案中,可能最优选的隔板在约 250 摄氏度或以上保持电极(阳极和阴极)物理上分开至少 5 分钟、优选至少 15 分钟,且更优选至少 60 分钟。

[0010] 可能优选的高温隔板具有至少一个具有优选> 160 摄氏度、更优选> 180 摄氏度、还更优选> 200 摄氏度且最优选> 220 摄氏度的高熔融温度的层或部件,并且具有在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触所需的高水平尺寸或结构完整性,所述一段时间优选为至少 5 分钟、更优选为至少 15 分钟,还更优选为至少 60 分钟,并且可任选地优选在 130 摄氏度下闭合。

[0011] 可能更优选的高温隔板具有优选> 180 摄氏度且更优选> 200 摄氏度的高熔融温度,并且具有在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触所需的高水平尺寸或结构完整性。

[0012] 可能最优选的高温隔板具有至少一个包括玻璃化转变温度(T_g)为约 250 摄氏度或以上(高 T_g 聚合物)且在电解质中的 T_g 抑制为约 50 摄氏度或以下(在电解质中的有效 T_g 为约 200 摄氏度或以上)的聚合物的层,并且具有至少一个具有足以在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触的高水平尺寸或结构完整性的层。高 T_g 聚合物也应该可溶解在至少一种溶剂或溶剂混合物中,并且优选高 T_g 聚合物可溶于至少一种中等挥发性的溶剂,如 DMAc。

[0013] 按至少某些实施方案,非常可取的是具有高熔融温度隔板,所述高熔融温度隔板带有至少一个具有足以在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触的高水平的尺寸或结构完整性(优选兼而有之)的层,所述高温优选> 160 摄氏度,更优

选 > 180 摄氏度, 还更优选 > 200 摄氏度, 且最优选 > 220 摄氏度, 所述一段时间优选为至少 5 分钟, 更优选为至少 15 分钟, 且还更优选为至少 60 分钟, 并且可任选地优选在约 120 摄氏度、更优选在 125 摄氏度、最优选在 130 摄氏度下提供闭合。这种隔板可被称为带闭合的高温熔融完整性 (HTMI) 隔板。

[0014] 按至少选定的实施方案, 可能优选的发明性隔板要么是包括多孔膜片的高熔融温度电池隔板, 所述多孔膜片在其至少一面上涂有高玻璃化转变温度 (T_g) 聚合物或共混物 (在配合填料或颗粒使用时也称为粘结剂), 要么是独立式 (单或多层片) 多孔膜片, 其具有至少一个用高 T_g 聚合物或共混物制成的层。可能优选的是非热固性高 T_g 聚合物或共混物。高 T_g 聚合物也应该可溶解在至少一种溶剂或溶剂混合物中, 且优选高 T_g 聚合物可溶于至少一种中等挥发性的溶剂, 如 DMAc。

[0015] 可能最优选的高温隔板具有至少一个包括玻璃化转变温度 (T_g) 为约 250 摄氏度或以上且在电解质中的 T_g 抑制为约 50 摄氏度或以下 (在电解质中的有效 T_g 为约 200 摄氏度或以上) 的高 T_g 聚合物的层, 并且具有在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触所需的高水平尺寸或结构完整性。优选的高 T_g 聚合物也应该可溶解在至少一种溶剂或溶剂混合物中, 并且优选高 T_g 聚合物可溶于至少一种中等挥发性的溶剂。

[0016] 按选定的实施方案, 本发明的至少一个目的是提供高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、膜片、膜或复合物, 其具有至少一个层、部件或涂层, 所述层、部件或涂层能够在锂离子可充电电池 (电池、电池单元、电池组、蓄电池、电容器等) 中直到 200 摄氏度、优选直到 250 摄氏度保持其物理结构达至少一个短时间段。此特别可能优选的隔板、膜片或复合物包括至少一个层, 所述层优选由一种或多种聚合物组成或包括一种或多种聚合物, 所述聚合物在电解质中具有大于 160 摄氏度、更优选大于 180 摄氏度且最优选为至少 200 摄氏度的有效玻璃化转变温度 (T_g)。优选地, 隔板、膜片或复合物包括具有至少 250 摄氏度的玻璃化转变温度 (T_g) 的聚合物、共混物或聚合物的组合, 如但不限于聚咪唑、聚苯并咪唑 (PBI)、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚芳酰胺、聚砜、芳族聚酯、聚酮和 / 或它们的共混物、混合物及组合。可能优选的隔板、膜片或复合物可包括施加至微孔基底膜片或膜的单面或双面高 T_g 聚合物微孔涂层 (有或没有高温填料或颗粒) 或由所述微孔涂层组成。或者, 可能优选的隔板或膜片可以是自持式高 T_g 聚合物微孔隔板或膜片 (有或没有高温填料或颗粒)。又一可能优选的隔板、膜片或复合物可包括至少一个高 T_g 聚合物微孔层 (有或没有高温填料或颗粒)。

[0017] 再一优选的隔板可包括施加至微孔基底膜片或膜的电纺丝涂布的单面或双面高 T_g 聚合物微孔涂层或由所述微孔涂层组成。按至少选定的实施方案, 可能优选的发明性隔板是由多孔膜片构成的高熔融温度电池隔板, 所述多孔膜片在其至少一面上具有高玻璃化转变温度 (T_g) 聚合物的电纺丝纳米纤维涂层, 并且优选在两面上有涂层, 所述高玻璃化转变温度 (T_g) 聚合物优选为聚苯并咪唑 (PBI) 或 PBI 与其它聚合物或多种聚合物的共混物。虽然 PBI 可能是优选的, 但也可以使用 PBI 与另一种聚合物或多种聚合物的共混物, 所述另一种聚合物或多种聚合物如聚芳酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯的共聚物以及它们的共混物、混合物、和 / 或组合物。

[0018] 按选定的实施方案, 本发明的至少一个目的是提供高熔融温度涂布或电纺丝涂布的微孔锂离子可充电电池隔板或膜片, 其能够在锂离子可充电电池 (电池单元、电池组、电

池、蓄电池、电容器等)中直到 250 摄氏度保持其物理结构达至少一个短时间段。此特别可能优选的隔板或膜片优选具有施加至其至少一面上的聚苯并咪唑(PBI)或 PBI 与另一种聚合物或多种聚合物的共混物的电纺丝纳米纤维涂层,并且优选在微孔基底膜片的两面上有涂层。优选的电纺丝纳米纤维涂层由直径范围在 10 至 2,000 纳米、优选直径范围在 20 至 1,000 纳米、更优选直径范围在 25 至 800 纳米且最优选直径范围在 30 至 600 纳米的纳米级 PBI 纤维构成。高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板膜片的纳米级 PBI 电纺丝涂层的优选目标基重为 1.0 至 8.0g/m²或以上、优选为 2.0 至 6.0g/m²、更优选为 2.2 至 5.0g/m²且最优选为 2.5 至 5.0g/m²。优选的纤维在通过 SEM 以 5,000x 放大率观察时是平整的,并且是非多孔性的。电纺丝过程可以在基底微孔膜片的表面上以随机的方式沉积纳米级 PBI 纤维,类似于分散在表面上的意大利细面条。

[0019] 电纺丝涂布方法可以将高 T_g 聚合物涂布到微孔多孔膜片上,而对多孔基底膜片的孔结构或孔隙度没有不利的影响,所述高 T_g 聚合物如 PBI 或 PBI 与另一种聚合物或多种聚合物的共混物,所述另一种聚合物或多种聚合物如聚芳酰胺、聚酰亚胺和聚酰胺酰亚胺以及它们的共混物、混合物和 / 或组合,也就是说,纳米级电纺丝纤维不阻塞基底膜片的孔。电纺丝过程提供将纳米级纤维形式的高 T_g 聚合物施加到微孔基底膜片上的方法,而纳米级纤维本身不需要是多孔的。纤维之间的空间提供所需的开口或孔隙度。并不需要在电纺丝纳米级高 T_g 聚合物纤维中形成孔的工序。在电纺丝过程中,将高 T_g 聚合物或聚合物溶解在溶剂或多种溶剂中。溶剂在电纺丝纤维形成期间蒸发。通常情况下,将聚合物施加到微孔基底膜片上的浸涂或凹涂方法可能需要将涂布膜浸在设计用于除去聚合物溶剂的浴中。从制造的观点来看,将高 T_g 聚合物施加到微孔膜片上或用于形成独立式膜片的本电纺丝方法可以比其它过程更简单,因为不需要为了在涂层中形成多孔结构而进行浸渍步骤或萃取步骤以除去溶剂。电纺丝可以是将纳米级高 T_g 聚合物纤维施加到微孔膜片上以制作高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板或膜片的成本较低的制造方法。

[0020] 在至少选定的隔板或膜片实施方案中,可以将高 T_g 聚合物涂布到用热塑性聚合物制成的微孔基底膜片上,条件是该高 T_g 聚合物可溶于至少一种中等挥发性的溶剂。热塑性聚合物包括但不限于聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯和 / 或它们的共混物、混合物或组合。这种聚烯烃微孔基底膜片可得自北卡罗莱纳州夏洛特的 Celgard, LLC。可例如通过北卡罗莱纳州夏洛特的 Celgard, LLC 的干拉伸工艺(称为**Celgard**[®]干拉伸工艺)或者通过韩国的 Celgard Korea Inc、日本的 Asahi 和日本的 Tonen 的湿法工艺(也称为相分离或萃取工艺)制造微孔基底膜片。基底膜片可以是单层(一个或多个层片)聚丙烯或聚乙烯,或者是多层膜片,如三层膜片,例如聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯(PP/PE/PP)或聚乙烯 / 聚丙烯 / 聚乙烯(PE/PP/PE),双层膜片(PP/PE 或 PE/PP),等等。

[0021] 诸如聚丙烯的一些基底膜片或膜可能需要预处理,以便改变膜片的表面特性并提高高 T_g 聚合物涂层或纳米级电纺丝纤维对基底膜片的一面或两面的粘附性。预处理可包括但不限于涂底料、拉伸、电晕处理、等离子体处理和 / 或涂层,如在其一面或两面上的表面活性剂涂层。

附图说明

[0022] 为对本发明的各种实施方案或各方面进行说明,在附图中显示目前为示例性的形

式;然而要理解的是,本发明不限于所示的实施方案、精确布置或工具手段。

[0023] 图 1 是本涂布过程和膜路径的一个实施方案的示意侧视图。

[0024] 图 2 是典型热 ER(电阻)热谱示意图。

[0025] 图 3 是热尖端孔传播测试装置的示意侧视图。

[0026] 图 4 是 13 μm 对照(未涂布)基底膜片和包括在本实施例 1-5 中的五个涂布实施方案的膨胀热力学分析(e-TMA)热谱图。

[0027] 图 5 是 13 μm 对照和本实施例 1-4 的热电阻(热 ER)热谱图。

[0028] 图 6 显示对 13 μm 对照(未涂布)基底膜片和包括在本实施例 1-5 中的五个涂布实施方案进行的热尖端孔传播测试结果的六个相应的顶视数字图像,其中指示了孔直径。

[0029] 图 7 是本实施例 4 的 5,000x 放大率的表面 SEM 显微图。

[0030] 图 8 是本实施例 4 的 10,000x 放大率的截面 SEM 显微图。

[0031] 图 9 是本实施例 3 的 5,000x 放大率的表面 SEM 显微图。

[0032] 图 10 是本实施例 3 的 5,000x 放大率的截面 SEM 显微图。

[0033] 图 11 是本实施例 5 中涂层的 5,200x 放大率的截面 SEM 显微图。

[0034] 图 12 是 16 μm 对照物及本实施例 6 和 2 的膨胀热机械分析(e-TMA)热谱图。

[0035] 图 13 是对 16 μm 对照样品及本实施例 6 和 2 的热电阻(热 ER)测试的热谱图。

[0036] 图 14 是 16 μm 对照样品及本实施例 6 和 2 的相应热尖端孔传播数字图像。

[0037] 图 15 是本实施例 6 的 20,000x 放大率的表面 SEM 显微图。

[0038] 图 16 是本实施例 6 的 830x 放大率(左图)和 2,440x 放大率(右图)的相应截面 SEM 显微图。

[0039] 图 17 是本实施例 2 的 20,000x 放大率的表面 SEM 显微图。

[0040] 图 18 是本实施例 2 的 2,980x 放大率(左图)和 13,300x 放大率(右图)的相应截面 SEM 显微图。

[0041] 图 19 是本实施例 2 的 4,380 放大率(左图)和 12,100x 放大率(右图)的另外相应的截面 SEM 显微图。

[0042] 图 20 是显示纤维形成的电纺丝装置的示意图。

[0043] 图 21 是显示 5,000x 放大率的 PBI 电纺丝涂层的表面视图的 SEM 显微图。

[0044] 图 22 是显示 20,000x 放大率的 PBI 电纺丝涂层的表面视图的 SEM 显微图。

[0045] 图 23 是热尖端孔传播对照样品图像,孔直径= 2.96mm。

[0046] 图 24 是热尖端孔传播 1 面涂布 PBI 的样品图像,孔直径= 0.68mm。

[0047] 图 25 是热尖端孔传播 2 面涂布 PBI 的样品图像,孔直径= 0.595mm。

[0048] 图 26 是未涂布的对照样品、1 面涂布 PBI 和 2 面涂布 PBI 的 Celgard 膜片的热 ER 热谱图。

[0049] 图 27 是未涂布的对照样品、1 面涂布 PBI 和 2 面涂布 PBI 的 Celgard 膜片的膨胀-TMA 热谱图。

[0050] 图 28 是涂布表面活性剂的**Celgard**[®] 3401 对照样品和 2 面涂布 PBI 的**Celgard**[®] 3401 膜片的热 ER 热谱图。

[0051] 图 29 是涂布表面活性剂的**Celgard**[®] 3401 对照样品和 2 面涂布 PBI 的**Celgard**[®] 3401 膜片的膨胀-TMA 热谱图。

[0052] 图 30 是热尖端孔传播 **Celgard®** 3401 表面活性剂涂布样品图像, 孔直径 = 3.7mm。

[0053] 图 31 是热尖端孔传播 PBI 电纺丝涂布样品图像, 孔直径 = 0.596mm。

[0054] 发明详述

[0055] 本发明的至少某些实施方案可解决如下需求: 用于至少某些极端条件、高温的改进型或新型电池隔板、高熔融温度微孔电池隔板、高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、电池隔板、膜片、膜、复合物等, 其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触, 制造、测试和 / 或使用这种隔板、膜片、复合物、部件等的方法, 和 / 或包括一个或多个这种隔板、膜片、复合物等的锂离子电池、锂离子可充电电池、其它电池等 (包括电池、电池单元、电池组、蓄电池、电容器等)。这种锂离子电池或其它电池、电池单元、电池组等可具有任意的形状、尺寸和 / 或构造, 如圆筒形、扁平形、矩形、大尺度 (如大尺度电动汽车 (EV))、棱柱形、钮扣形、封套形、箱形等。

[0056] 本发明至少选定的实施方案涉及高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、膜片、复合物、部件等, 其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触, 涉及制造、测试和 / 或使用这种隔板、膜片、复合物、部件等的方法, 和 / 或涉及包括一个或多个这种隔板、膜片、复合物等的锂离子可充电电池。

[0057] 锂离子电池的制造商致力于获得能够在高温 (例如, 在约摄氏 160 度 (摄氏度)、优选在约 180 摄氏度、更优选在约 200 摄氏度、最优选在约 220 摄氏度或更高) 下至少部分地正常工作至少一个短时间段的锂离子可充电电池。这种部分地正常工作优选包括在高温下至少保持电极 (阳极和阴极) 物理上分开至少一个短时间段, 并且还可包括闭合、全闭合、部分闭合, 允许或提供电极之间至少部分的离子流动, 或者甚至完全的离子流动。例如, 隔板的一个层可在约 130 摄氏度闭合, 但隔板的另一层优选地在约 160 摄氏度、优选在约 180 摄氏度、更优选在约 200 摄氏度、最优选在约 220 摄氏度或以上保持电极 (阳极和阴极) 物理上分开至少 5 分钟、优选 15 分钟且更优选 60 分钟, 这就是在高温下部分地正常工作。在另一实施方案中, 可能优选的隔板保持电极 (阳极和阴极) 物理上分开至少 5 分钟、优选至少 15 分钟, 且更优选至少 60 分钟, 并且在约 160 摄氏度下提供电极之间的全闭合 (无离子流动) (例如在 130 摄氏度闭合)。在另一实施方案中, 可能优选的隔板在约 180 摄氏度下保持电极 (阳极和阴极) 物理上分开至少 5 分钟、优选至少 15 分钟, 且更优选至少 60 分钟。在另一实施方案中, 可能优选的隔板在约 200 摄氏度下保持电极 (阳极和阴极) 物理上分开至少 5 分钟、优选至少 15 分钟, 且更优选至少 60 分钟。在另一实施方案中, 可能最优选的隔板在约 250 摄氏度或以上保持电极 (阳极和阴极) 物理上分开至少 5 分钟、优选至少 15 分钟, 且更优选至少 60 分钟。

[0058] 可能优选的高温隔板具有至少一个具有优选 > 160 摄氏度、更优选 > 180 摄氏度、还更优选 > 200 摄氏度且最优选 > 220 摄氏度的高熔融温度的层、涂层或部件, 并且具有在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触所需的高水平的尺寸或结构完整性, 所述一段时间优选为至少 5 分钟、优选为至少 15 分钟, 且更优选为至少 60 分钟, 并且可任选地优选在 130 摄氏度下闭合。

[0059] 可能更优选的高温隔板具有优选 > 180 摄氏度且更优选 > 200 摄氏度的高熔融温度, 并且具有在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触所需的高

水平的尺寸或结构完整性。

[0060] 可能最优选的高温隔板具有至少一个包括玻璃化转变温度 (T_g) 为约 250 摄氏度或以上 (高 T_g 聚合物) 且在电解质中的 T_g 抑制为约 50 摄氏度或以下 (在电解质中的有效 T_g 为约 200 摄氏度或以上) 的聚合物的层, 并且具有至少一个具有足以在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触的高水平尺寸或结构完整性的层。高 T_g 聚合物也应该可溶解在至少一种溶剂或溶剂混合物中, 且优选高 T_g 聚合物可溶于至少一种中等挥发性的溶剂, 如 DMAc。

[0061] 按至少某些实施方案, 非常可取的是具有高熔融温度隔板, 所述高熔融温度隔板带有至少一个具有足以在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触的高水平尺寸或结构完整性 (优选兼而有之) 的层或涂层, 所述高温优选 > 160 摄氏度、更优选 > 180 摄氏度、还更优选 > 200 摄氏度, 且最优选 > 220 摄氏度, 所述一段时间优选为至少 5 分钟、优选为至少 15 分钟, 且更优选为至少 60 分钟, 并且可任选地优选在约 120 摄氏度、更优选在 125 摄氏度、最优选在 130 摄氏度下提供闭合。这种隔板可被称为高温熔融完整性 (HTMI) 隔板。

[0062] 按至少选定的实施方案, 可能优选的发明性隔板要么是包括多孔膜片的高熔融温度电池隔板, 所述多孔膜片在其至少一面上涂有高玻璃化转变温度 (T_g) 聚合物或共混物 (在配合填料或颗粒使用时也称为粘结剂), 要么是独立式 (单或多层片) 多孔膜片, 其具有至少一个用高 T_g 聚合物或共混物制成的层。可能优选的是非热固性高 T_g 聚合物或共混物。高 T_g 聚合物也应该可溶解在至少一种溶剂或溶剂混合物中, 且优选高 T_g 聚合物可溶于至少一种中等挥发性的溶剂, 如 DMAc。

[0063] 可能最优选的高温隔板具有至少一个包括玻璃化转变温度 (T_g) 为约 250 摄氏度或以上且在电解质中的 T_g 抑制为约 50 摄氏度或以下 (在电解质中的有效 T_g 为约 200 摄氏度或以上) 的高 T_g 聚合物的层或涂层, 并且具有在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触所需的高水平的尺寸或结构完整性。优选的高 T_g 聚合物也应该可溶解在至少一种溶剂或溶剂混合物中, 并且优选高 T_g 聚合物可溶于至少一种中等挥发性的溶剂。

[0064] 按选定的实施方案, 本发明的至少一个目的是提供高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、膜片或复合物, 其具有至少一个层或涂层, 所述层或涂层能够在锂离子可充电电池 (电池、电池单元、电池组、蓄电池、电容器等) 中直到 250 摄氏度保持其物理结构达至少一个短时间段。此特别可能优选的隔板、膜片或复合物包括至少一个层或涂层, 所述层或涂层优选由一种或多种聚合物组成或包括一种或多种聚合物, 所述聚合物在电解质中具有大于 160 摄氏度、更优选大于 180 摄氏度且最优选为至少 200 摄氏度的有效玻璃化转变温度 (T_g)。优选地, 隔板、膜片或复合物包括具有至少 250 摄氏度的玻璃化转变温度 (T_g) 的聚合物、共混物或聚合物的组合, 如但不限于聚咪唑、聚苯并咪唑 (PBI)、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚芳酰胺、聚砜、芳族聚酯、聚酮和 / 或它们的共混物、混合物及组合。可能优选的隔板、膜片或复合物可包括施加至微孔基底膜片或膜的单面或双面高 T_g 聚合物微孔涂层 (有或没有高温填料或颗粒) 或由所述微孔涂层组成。或者, 可能优选的隔板或膜片可以是自持式高 T_g 聚合物微孔隔板或膜片 (有或没有高温填料或颗粒)。又一可能优选的隔板、膜片或复合物可包括至少一个高 T_g 聚合物微孔层 (有或没有高温填料或颗粒)。

[0065] 在至少选定的隔板或膜片实施方案中,可以将高 Tg 聚合物涂布到用热塑性聚合物制成的微孔基底膜片上,条件是該高 Tg 聚合物可溶于至少一种中等挥发性的溶剂。热塑性聚合物包括但不限于聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯和 / 或它们的共混物、混合物或组合。这种聚烯烃微孔基底膜片可得自北卡罗莱纳州夏洛特的 Celgard, LLC。可例如通过北卡罗莱纳州夏洛特的 Celgard, LLC 的干拉伸工艺 (称为 **Celgard®** 干拉伸工艺) 或者通过韩国的 Celgard Korea Inc、日本的 Asahi 和日本的 Tonen 的湿法工艺 (也称为相分离或萃取工艺) 制造微孔基底膜片。基底膜片可以是单层 (一个或多个层片) 聚丙烯或聚乙烯,或者是多层膜片,如三层膜片,例如聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯 (PP/PE/PP) 或聚乙烯 / 聚丙烯 / 聚乙烯 (PE/PP/PE), 双层膜片 (PP/PE 或 PE/PP), 等等。

[0066] 诸如聚丙烯的一些基底膜片或膜可能需要预处理,以便改变膜片的表面特性并提高高 Tg 聚合物涂层对基底膜片的一面或两面的粘附性。预处理可包括但不限于涂底料、拉伸、电晕处理、等离子体处理、和 / 或涂层,如在其一面或两面上的表面活性剂涂层。

[0067] 本发明的至少某些目的涉及用于至少某些极端条件、高温的电池隔板、高熔融温度微孔电池隔板、高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、电池隔板、隔板膜片等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触,制造、测试和 / 或使用这种隔板、膜片等的方法,和 / 或包括一个或多个这种隔板、膜片等的锂离子电池、锂离子可充电电池、电池、电池单元、电池组、蓄电池、电容器等。这种电池、电池单元、电池组等可具有任意的形状、尺寸和 / 或构造,如圆筒形、扁平形、矩形、大尺度、大尺度电动汽车 (EV)、棱柱形、钮扣形、封套形、箱形、卷绕形、折叠形、z- 折叠等。

[0068] 本发明的至少某些目的涉及高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、膜片等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触,涉及制造、测试和 / 或使用这种隔板、膜片等的方法,和 / 或涉及包括一个或多个这种隔板、膜片等的锂离子可充电电池。

[0069] 本发明至少选定的实施方案涉及高熔融温度微孔锂离子电池隔板,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触,涉及制造和 / 或使用这种隔板的方法,和 / 或涉及包括一个或多个这种隔板的锂离子可充电它池。

[0070] 按选定的实施方案,本发明的至少一个目的是提供高熔融温度微孔电池隔板或膜片,其能够在电池、电池单元、电池组、蓄电池、电容器等中直到 250 摄氏度保持其物理结构。此特别可能优选的隔板或膜片优选由一种或多种具有大于 165 摄氏度的玻璃化转变温度 (Tg) 的聚合物组成,包括更优选具有大于 180 摄氏度的玻璃化转变温度 (Tg)、最优选具有大于 250 摄氏度的玻璃化转变温度 (Tg) 的聚合物、共混物或组合,如但不限于聚咪唑、聚苯并咪唑 (PBI)、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚芳酰胺、聚砜、芳族聚酯、聚酮和 / 或它们的共混物、混合物及组合。可能优选的隔板或膜片可由施加至微孔基底膜片的单面或双面高 Tg 聚合物涂层组成,或者可以是自持式高 Tg 聚合物微孔隔板或膜片。高 Tg 聚合物可以是充满或未充满的。可以将高 Tg 聚合物涂布到由热塑性聚合物制成的微孔基底膜片上,并且优选高 Tg 聚合物可溶于至少一种中等挥发性的溶剂。热塑性聚合物包括但不限于聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯以及它们的共混物、混合物或组合。基底膜片可以是单层 (一个或多个层片) 或多层膜片,如三层膜片,例如聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯 (PP/PE/PP) 或聚乙烯 / 聚丙烯 / 聚乙烯 (PE/PP/PE), 双层膜片 (PP/PE 或 PE/PP), 等等。

[0071] 诸如聚丙烯的一些基底膜片或膜可能需要预处理,以便改变膜片的表面特性并提高高 Tg 聚合物涂层对基底膜片的粘附性。预处理可包括但不限于涂底料、拉伸、电晕处理、等离子体处理、和 / 或涂层,如在其一面或两面上的表面活性剂涂层。

[0072] 按至少一个实施方案,本发明的目的是提供能够在高温电池中直到 250 摄氏度保持其物理结构的高熔融温度微孔隔板。

[0073] 按至少选定的实施方案,可以在涂布溶液中通过涂布槽模(见图 1)、刮片、迈耶棒或者直接或反向凹版型辊施加高 Tg 聚合物。可通过将高 Tg 聚合物溶解在合适的溶剂中来制备涂布溶液,所述合适的溶剂例如为二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮、1,4-二噁烷、丙酮等。涂布溶液可进一步含有 1) 对于高 Tg 聚合物的非溶剂;2) 交联剂,如二卤化物、二醛或酐二氯(acid dichloride);3) 用以提高涂层均匀性的表面活性剂;4) 无机颗粒,如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $CaCO_3$ 、 $BaSO_4$ 、碳化硅、氮化硼;或 5) 有机聚合物,如粉状 PTFE 或其它化学惰性的、小的(优选小于 2 微米、更优选小于 1 微米)、干燥、和高熔融温度。

[0074] 施加高 Tg 聚合物之后,可以将膜片浸在胶凝浴中(见图 1)。胶凝浴可由单一浴构成,所述单一浴由非溶剂或非溶剂的混合物组成,或者胶凝浴可由一系列包括溶剂和一种或多种非溶剂的混合物的浴构成。在涂布操作由一系列浴构成的情况下,最后的浴应由非溶剂或非溶剂的混合物构成。应该指出的是,应该使涂布模与胶凝浴之间的距离最小化,以便防止涂料混合物与空气接触。浴可处于室温、低于室温或处于高温。

[0075] 胶凝浴步骤用来将高 Tg 聚合物沉淀到基底膜片上、除去聚合物溶剂(或多种溶剂)并在高 Tg 聚合物涂层或层中产生多孔结构。浴组成的选择和浴的温度控制聚合物的沉淀速率以及形成在基底膜片、膜或载体上的多孔涂层或层的孔隙度和孔结构。

[0076] 然后,可以将涂布的膜片、膜或载体在烘箱中干燥,并且可以在拉幅机上干燥以防止膜的收缩或卷曲。最终高 Tg 聚合物涂层或层厚度可优选为 1-20 μm ,且涂布的微孔膜片或隔板总厚度优选为 5-40 μm 。在至少某些可能优选的实施方案中,可能优选的是在聚烯烃微孔膜片的至少一面、优选两面上具有至少约 4 μm 、优选至少约 6 μm 、更优选至少约 8 μm 的涂层以形成 HTMI 隔板。

[0077] 另一可能优选的发明性隔板是电纺丝涂布的微孔电池隔板,其在至少一面上具有高玻璃化转变温度(Tg)聚合物的电纺丝纳米纤维涂层,所述高玻璃化转变温度(Tg)聚合物优选为聚苯并咪唑(PBI),并且优选在两面上(在多孔基底膜两面上)有涂层。虽然 PBI 可能是优选的,但也可以使用 PBI 与其它聚合物或多种聚合物的共混物,所述其它聚合物或多种聚合物如聚芳酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏二氟乙烯和聚偏二氟乙烯的共聚物以及它们的共混物、混合物、和 / 或组合物。

[0078] 电纺丝过程可用于产生 40-2,000nm 范围内的聚合物纳米纤维。电纺丝过程利用电场将聚合物溶液从毛细管尖端拉至收集器。图 20 中所示为电纺丝喷嘴型装置的示意图。将电压施加于聚合物溶液,这使得聚合物溶液的细流被拉向接地的收集器。细流干燥形成聚合性纤维,所述聚合性纤维在收集器上积造成三维纤维性网结构。电纺丝可用于将纳米纤维聚合物涂层施加到诸如微孔膜片的基材上。

[0079] 按选定的实施方案,本发明的至少一个目的是提供高熔融温度电纺丝涂布的微孔锂离子可充电电池隔板或膜片,其能够在锂离子可充电电池(电池单元、电池组、电池、蓄电池、电容器等)中直到 250 摄氏度保持其物理结构达至少一个短时间段。此特别可能优选

的隔板或膜片优选具有施加至其至少一面上的聚苯并咪唑 (PBI) 或 PBI 与另一种聚合物或多种聚合物的共混物的电纺丝纳米纤维涂层, 并且优选在微孔基底膜片的两面上有涂层。电纺丝纳米纤维涂层优选由纳米级 PBI 纤维构成, 所述纳米级 PBI 纤维直径在 10 至 2,000 纳米范围内、优选直径在 20 至 1000 纳米范围内、更优选直径在 25 至 800 纳米范围内且最优选直径在 30 至 600 纳米范围内, 如图 21 和 22 中的扫描电子显微镜 (SEM) 显微图所示。高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板膜片的纳米级 PBI 电纺丝涂层的目标基重为 1.0 至 8.0g/m² 或以上, 优选为 2.0 至 6.0g/m²、更优选为 2.2 至 5.0g/m², 且最优选为 2.5 至 5.0g/m²。

[0080] 热电 (热 ER) 阻测试、膨胀-热重分析 (e-TMA) 测试和热尖端孔传播测试的结果用于确定发明性电纺丝涂布的微孔锂离子可充电电池隔板膜片的高熔融温度完整性 (HTMI) 性能。

[0081] 图 2 示出了典型的热 ER 热谱图, 其显示了由电阻剧增所表示的测试样品的初始闭合, 并且示出了作为热谱图平坦部分的闭合完整性窗口, 电阻在该部分保持于高水平。图 26 示出发明性的一面涂布 PBI 的隔板的热 ER 测试结果和两面涂布 PBI 的隔板膜片的测试结果。在大约 135 摄氏度的温度下, **Celgard**[®] M824PP/PE/PP 多层基底膜片的 PE 层中的孔熔化并关闭, 基底膜片发生热闭合。热 ER 测试表明在基底膜片中随电阻的剧增已发生热闭合。随着热 ER 测试中温度的提高, 一面和两面涂布 PBI 的 M824 膜片在直到 200 摄氏度的温度下具有持续增加的电阻, 显示出发明性隔板膜片的高熔融温度完整性。高水平持续增加的电阻表明隔板膜片可防止超过 200 摄氏度的电池中的电极短路。

[0082] 图 27 示出对发明性电纺丝涂布的隔板膜片进行膨胀-热重分析 (e-TMA) 测试的结果, 其中由于多层 PP/PE/PP 基底膜片 **Celgard**[®] M824 中的 PP 层的熔化, 基底膜片大约在 160-170 摄氏度区间破裂, 且随着温度的升高, 膜片样品的尺寸直到 250 摄氏度保持在 100%。测试样品的尺寸保持在 100% 表示 PBI 层直到 250 摄氏度是热稳定的。此 e-TMA 性能表示发明性隔板直到 250 摄氏度具有高温熔融完整性 (HTMI)。

[0083] 热尖端孔传播测试的测试结果表明, 一面电纺丝涂布 PBI 和两面涂布 PBI 的样品在与 450 摄氏度温度的热尖端探针接触后的孔尺寸的直径为 0.6-0.7mm 的尺寸, 而未涂布的对照样品的孔尺寸的直径为 2.96mm。热尖端孔传播结果表明, PBI 电纺丝涂布的隔板膜片在 X、Y 和 Z 方向上具有高温稳定性。响应于与热尖端探针接触的最小孔传播模拟了隔板膜片对 Li 离子电池单元中的内部短路期间可能出现的局部热点的所需反应。

[0084] 电纺丝过程可以随机方式将纳米级 PBI 纤维沉积到基底微孔膜片、膜、或复合物上, 在基底微孔膜片上建立三维纳米级纤维性网结构。当通过 SEM 以 5,000x 放大率观察时, 纤维具有光滑的表面外观并且是非多孔的, 也就是说, 纤维不具有任何孔或洞。

[0085] 电纺丝涂布方法可以将高 Tg 聚合物涂布到微孔多孔膜片上, 所述高 Tg 聚合物如 PBI 或 PBI 与另一种聚合物或多种聚合物的共混物, 所述另一种聚合物或多种聚合物如聚芳酰胺、聚酰亚胺和聚酰胺酰亚胺以及它们的共混物、混合物和 / 或组合, 而且对多孔基底膜片的孔结构或孔隙度没有不利的影响, 也就是说, 纳米级电纺丝纤维不堵塞基底膜片的孔。电纺丝过程提供了将纳米级纤维形式的高 Tg 聚合物施加到微孔基底膜片上的方法, 而纳米级纤维本身无需是多孔的。纤维之间的空间可提供所需的孔隙度。因此, 并不需要在电纺丝纳米级高 Tg 聚合物纤维中形成孔的另外工序。在电纺丝过程中, 将高 Tg 聚合物或

聚合物溶解在溶剂或多种溶剂中。溶剂在电纺丝纤维的形成期间蒸发。通常情况下,将聚合物施加到微孔基底膜片上的浸涂或凹涂方法可能需要将涂布膜浸在设计用于除去或萃取聚合物溶剂的浴中。此浸渍步骤在涂层中形成多孔结构。从制造的观点来看,将高 T_g 聚合物施加到微孔膜片上的本电纺丝方法可以更为简单,因为事实上不需要萃取或浸渍步骤以除去溶剂和在涂层中形成孔。电纺丝可以是将纳米级高 T_g 聚合物纤维施加到微孔膜片、膜、复合物或载体上以制作高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、膜片、复合物等的成本较低的制造方法。

[0086] 实施例 1

[0087] 将 13um **Celgard**[®] EK1321 PE 微孔膜片涂以 4 μ m 涂布层,所述涂布层由聚苯并咪唑(可得自 Rock Hill, SC 的 PBI Performance Products,在 DMAc 中的 26% 涂料)和 Degussa 气相氧化铝 20nm 直径颗粒构成。涂布溶液制备方式是,首先将氧化铝颗粒在 180 摄氏度烘箱中干燥过夜以去除水分。然后制备干氧化铝颗粒在 DMAc 中的 25 重量%浆料。最终涂料组成为 7% 聚苯并咪唑(PBI)、28% 氧化铝和 65% DMAc。用槽模将涂料施加成单面涂层,并将涂布的膜片在 80-100 摄氏度烘箱中干燥不到 15 分钟的一段时间。

[0088] 实施例 2

[0089] 将 13um **Celgard**[®] EK1321 PE 微孔膜片涂以 7 μ m 涂布层,所述涂布层由聚苯并咪唑(可得自 Rock Hill, SC 的 PBI Performance Products)和 Degussa 气相氧化铝 20nm 直径颗粒构成。涂布溶液制备方式是,首先将氧化铝颗粒在 180 摄氏度烘箱中干燥过夜以去除水分。然后制备干氧化铝颗粒在 DMAc 中的 25 重量%浆料。最终涂料组成为 7% 聚苯并咪唑(PBI)、28% 氧化铝和 65% DMAc。用槽模将涂料施加成单面涂层,并将涂布的膜片在 80-100 摄氏度烘箱中干燥不到 15 分钟的一段时间。

[0090] 实施例 3

[0091] 用 DMAc 将 13.3% PBI 涂料稀释到 7%。采用反向凹涂方法将此涂布溶液施加至 13um **Celgard**[®] EK1321 PE 微孔膜片,接着将涂布的膜片浸入室温水浴里。将膜片在 80-100 摄氏度烘箱中干燥 6-10 分钟。水浴被设计成循环浴以便使 DMAc 的浓度最低。设计膜片涂布路径以使得膜片的涂布面在浴中时不与辊发生接触。在浴中的浸渍时间为至少 1 分钟。

[0092] 实施例 4

[0093] 用 DMAc 将 13.3% PBI 涂料稀释到 7%。采用反向凹涂方法将此涂布溶液施加至 13um **Celgard**[®] EK1321 PE 微孔膜片,接着将涂布的膜片浸入在水中 33% 丙二醇的室温浴里。将膜片在 80-100 摄氏度烘箱中干燥 6-10 分钟。设计膜片涂布路径以使得膜片的涂布面在浴中时不与辊发生接触。在浴中的浸渍时间为至少 1 分钟。

[0094] 实施例 5

[0095] 在 DMAc 中将 26% PBI 涂料稀释到 10%。使用刮片将此涂布溶液施加至 13um **Celgard**[®] EK1321 PE 微孔膜片,接着将涂布的膜片浸入室温丙酮浴里面 3-5 分钟。将膜片在 100 摄氏度烘箱中干燥 5 分钟。

[0096] 实施例 6

[0097] 用由聚芳酰胺溶解在 DMAc 中混以 Degussa 气相氧化铝 20nm 颗粒构成的浆料涂布

16 μm 聚乙烯**Celgard**[®]隔板膜片。采用凹涂方法施加涂层。

[0098]

	对照	实施 例1	实施 例2	实施 例3	实施 例4	实施 例5
基底膜厚度(um)		13	13	13	13	13
基底膜类型	PE	PE	PE	PE	PE	PE
涂层厚度(um)		4	7	6	6	7
总厚度(um)	13	17	20	19	20	20
JIS Gurley值(s)	212	237	261	437	1106	
刺穿强度(g)	329	502	502	542	563	
MD拉伸强度(kgf/cm ²)	1824	1251	1262	1449	1568	
TD拉伸强度(kgf/cm ²)	996	951	809	948	909	
ER(欧姆-cm ²)	1.1-1.3	1.7	1.9	2.5	2.9	
MD收缩, 在120C/1 hr	8.61	6.22	5.28	2.97	2.41	
TD收缩, 在120C/1 hr	3.4	0	0.45	0.78	1.37	
MD收缩, 在130C/1 hr	20.91	11.87	9.76	3.54	3.6	
TD收缩, 在130C/1 hr	16.53	6.45	4.39	1.16	2.14	
热尖端传播直径(mm)	2.43	2.8	3.5	0.63	0.7	<1
e-TMA破裂温度(°C)	145	154	154	215	220	>250

[0099] 表 1. 13 μm 对照样品和本实施例 1-5 的隔板膜片性能

[0100]

性能	PE对照 (16 um)	实施例6	实施例2	PE对照 (13 um)
厚度(um)	16	24	17 (13um基底膜)	13
介质击穿(V)	2057	2893	2141	1178
刺穿强度(g)	516	581	502	329
拉伸强度-MD kgf/cm ²	1355	1023	1262	1824
拉伸强度-TD kgf/cm ²	1145	1056	809	996

[0101] 表 2. 16 μm 和 13 μm 对照样品以及本实施例 6 和 2 的隔板膜片性能

[0102] 实施例 7

[0103] 以二甲基乙酰胺 (DMAc) 为溶剂, 用聚苯并咪唑 (PBI) 的 15% 溶液 (可得自 Rock Hill, SC 的 PBI Performance products, 26% 涂料) 对**Celgard**[®] M824 三层微孔膜片在一面上进行电纺丝涂布。涂布过程使用喷嘴型电纺丝装置, 其中所施加的电压为 15kV, 流速为 0.5ml/h, 针的规格为 7" ID、.025" OD 且针尖端与收集器之间的距离为 25cm。施加至 M824 基底膜片的一面的涂层厚度为 7-8 μm 。涂布样品的总厚度为 20 μm 。

[0104] 实施例 8

[0105] 以二甲基乙酰胺 (DMAc) 为溶剂, 用聚苯并咪唑 (PBI) 的 15% 溶液 (可得自 Rock

Hill, SC 的 PBI Performance products, 26% 涂料) 对 **Celgard**[®] M824 三层微孔膜片在两面上进行电纺丝涂布。涂布过程使用喷嘴型电纺丝装置, 其中所施加的电压为 15kV, 流速为 0.5ml/h, 针的规格为 7" ID、.025" OD 且针尖端与收集器之间的距离为 25cm。涂布样品的基重为 0.94mg/cm²。对 M824 基底膜片的每一面施加 3-4 μm 厚的涂层。涂布样品的总厚度为 20 μm。

[0106] 实施例 9

[0107] 以二甲基乙酰胺 (DMAc) 为溶剂, 用聚苯并咪唑 (PBI) 的 15% 溶液 (可得自 Rock Hill, SC 的 PBI Performance products, 26% 涂料) 对 **Celgard**[®] 3401 表面活性剂涂布的单层聚丙烯微孔膜片在两面上进行电纺丝涂布。涂布过程使用喷嘴型电纺丝装置, 其中所施加的电压为 15kV, 流速为 0.5ml/h, 针的规格为 7" ID、.025" OD 且针尖端与收集器之间的距离为 25cm。涂布样品的总厚度为 55 μm。

[0108]

	M824对照 PP/PE/PP三层	1面涂布PBI	2面涂布PBI
厚度, um	12.0	19.3	20.2
刺穿强度, g	259.8	267.4	218.2
基重 mg/cm²	0.71	0.91	0.94
ER(欧姆-cm²)	1.67	1.99	2.98
热尖端, um 点1	3.0	0.6	0.78
点2	3.0	0.6	0.6
点3	3.1	0.6	0.6
热ER	在135摄氏度闭合	基底PE层在135摄氏度闭合, PBI在200摄氏度持续闭合	基底PE层在135摄氏度闭合, PBI层直到200摄氏度维持电阻
e-TMA	PE层在135摄氏度破裂, PP层在165摄氏度破裂	PE基底层在135摄氏度破裂, PP基底层在165摄氏度破裂, PBI在200摄氏度引起线位移	PE基底层在135摄氏度破裂, PP基底层在165摄氏度破裂, PBI层直到250摄氏度不破裂并保持结构完整性

[0109]

[0110] 表 3. 对照三层 M824 样品以及 1 面涂布 PBI 和 2 面涂布 PBI 的 Celgard 三层基底膜片的 HTMI 测试数据

[0111]

	3401对照单层PP	2面涂布PBI
厚度, μm	26	55
基重 mg/cm^2	1.56	2.22
热尖端, μm 点1	3.8	1.6
点2	4.2	1.3
点3	3.7	0.5
热ER	基底PP膜片在165摄氏度熔化	基底PP膜片在165摄氏度熔化, PBI层直到200摄氏度维持电阻
e-TMA	基底PP膜片在165-170摄氏度破裂	基底PP膜片在165-170摄氏度破裂, PBI层直到250摄氏度不破裂

[0112] 表 4. 对照三层 Celgard® 3401 样品和 2 面涂布 PBI 的 Celgard® 3401 的 HTMI 测试数据

[0113] 测试程序

[0114] **厚度**:根据 ASTM D374,使用 Emveco Microgag 210-A 精密千分尺测量厚度。以微米 (μm) 为单位记录厚度值。

[0115] **Gurley 值**:Gurley 值定义为日本工业标准 (JIS Gurley),并且使用 OHKEN 透气性测试仪测量。JIS Gurley 值定义为 100cc 空气在 4.9 英寸水柱的恒定压力下穿过一平方英寸膜所需要的时间秒数。

[0116] **拉伸性能**:根据 ASTM-882 程序,使用 Instron Model 4201 测量纵向 (MD) 和横向 (TD) 拉伸强度。

[0117] **刺穿强度**:基于 ASTM D3763,使用 Instron Model 4442 测量刺穿强度。在微孔拉伸产品的整个宽度上进行测量,并且将平均刺穿强度定义为刺穿测试样品所需的力。

[0118] **收缩**:在两个温度下测量收缩,方式是将一样品在 120 摄氏度烘箱中放置 1 小时,并将第二个样品在 130 摄氏度烘箱中放置 1 小时。在纵向 (MD) 和横向 (TD) 上测量收缩。

[0119] **基重**:利用 ASTM D3776 测定基重,单位是 mg/cm^2 。

[0120] **热尖端孔传播测试**:在热尖端孔传播测试中,使尖端直径为 0.5mm 的处于 450 摄氏度的热尖端探针碰触隔板膜片的表面。热尖端探针以 10mm/ 分钟的速度接近膜片,并使之接触隔板膜片的表面达 10 秒的时间。以用光学显微镜拍摄的数字图像给出热尖端测试的结果,其显示出由于隔板膜片对 450 摄氏度热尖端探针做出反应而形成的孔的形状,以及移除热尖端探针后在隔板膜片中的孔的直径。孔在隔板膜片中从与热尖端探针接触的最小传播模拟了隔板膜片对 Li 离子电池单元内部短路期间可能出现的局部热点的所需反应。

[0121] **ER(电阻)**:电阻的单位是欧姆 -cm^2 。通过从成品材料上切下小片隔板,然后将其置于两个阻挡电极之间,由此表征隔板电阻。用电池电解质饱和隔板,所述电解质在 3 : 7 体积比的 EC/EMC 溶剂中具有 1.0M LiPF_6 盐。通过 4 探针 AC 阻抗技术测量隔板的电阻 R,以欧姆 (Ω) 表示。为了减少电极 / 隔板界面上的测量误差,需要通过增加更多的层进行多次测量。基于多层测量,然后由式 $R_s = p_s l / A$ 计算用电解质饱和的隔板的电 (离子) 阻 $R_s (\Omega)$,其中 p_s 是以 $\Omega\text{-cm}$ 表示的隔板的离子电阻率,A 是以 cm^2 表示的电极面积,而 l 是以 cm 表示的隔板厚度。比值 $p_s / A =$ 对隔板电阻 (AR) 随多层 ($\Delta \delta$) 变化计算的斜率,由斜率 $= p_s / A = \Delta R / \Delta \delta$ 给出。

[0122] e-TMA :膨胀-热机械分析方法测量隔板膜片在 X(纵向)和 Y(横向)方向上的负荷条件下的尺寸变化与温度的关系。将长 5-10mm 且宽 5cm 大小的样品固持在微型 Instron 型夹具中,样品处于恒定的 1 克张力负荷下。使温度以 5 摄氏度/分钟攀升,直至膜达到其熔融破裂温度。通常情况下,经温度升高,张力固持下的隔板显示出收缩,然后开始伸长并最终破裂。曲线中向下的急剧下降表明隔板的收缩。尺寸增大指示软化温度,并且隔板裂开的温度为破裂温度。

[0123] 热 ER :热电阻为温度线性增加时的隔板膜电阻的量度。以阻抗测量的电阻上升对应于由隔板膜片熔融或“闭合”所致的孔结构坍塌。电阻的下降对应于由聚合物的聚结所致的隔板开放;这种现象被称为“熔融完整性”的损失。当隔板膜片在超过 200 摄氏度情况下具有持续高水平的电阻时,这表明隔板膜片可在超过 200 摄氏度的电池中防止电极短路。

[0124] 按本发明至少选定的实施方案,可利用上述表 1 和表 2 中的测试和/或性能来测量或测试潜在的高温隔板或复合物,以了解其是否可以或可能成为高温熔融完整性 (HTMI) 隔板。如果其通过了上述测试,如果其通过了上述测试,则可以在电池、电池单元或电池组中测试隔板,以确定其为高温熔融完整性 (HTMI) 隔板,并且其优选在至少约 160 摄氏度、优选至少 180 摄氏度、更优选至少 200 摄氏度、还更优选至少 220 摄氏度且最优选至少 250 摄氏度的温度下至少保持电极分开。

[0125] 按本发明至少选定的实施方案,如果高温隔板通过了上述表 1 和表 2 中的测试,则这很好地表明隔板可以是或可能成为高温熔融完整性 (HTMI) 隔板。

[0126] 按本发明至少选定的实施方案,用以了解隔板是否可用作或可能成为高温熔融完整性 (HTMI) 电池隔板的良好指标或初始测试程序包括以下步骤:

[0127] 1) 对隔板进行上述隔板厚度、Gurley 值、拉伸、穿刺、收缩、热尖端、ER、e-TMA 和热 ER 测试,如果其通过的话,则

[0128] 2) 对隔板进行电池单元或电池测试以确定。

[0129] 按本发明至少选定的实施方案,可以通过以下方法测量或测试高温聚合物、填料、涂层、层或隔板,以了解其是否可以或可能用于或作为高温隔板或作为高温熔融完整性 (HTMI) 涂层、层或隔板:

[0130] 1) 检查高温涂层、层或独立式隔板的聚合物(或多种聚合物)和填料(或多种填料,如果有的话)以确认它们各具有至少约 160 摄氏度、优选至少 180 摄氏度、更优选至少 200 摄氏度、还更优选 220 摄氏度且最优选至少 250 摄氏度的熔融温度或降解温度;

[0131] 2) 检查高温涂层、层或独立式隔板的聚合物(或多种聚合物)和填料(如果有的话)以确认它们各自不溶于对所述隔板预期的电池的电解质;

[0132] 3) 测量独立式或完整隔板(包括高温涂层或层)的收缩,以确保其在 150 摄氏度小于约 15%、优选在 150 摄氏度小于 10%、更优选在 150 摄氏度小于 7.5%,且最优选在 150 摄氏度小于 5%;以及

[0133] 4) 如果高温涂层、层、独立式隔板和完整隔板通过上述三项测试,则在电池、电池单元或电池组中测试独立式或完整隔板,以确定其为高熔融温度隔板或高温熔融完整性 (HTMI) 隔板,并且其将在至少约 160 摄氏度、优选至少 180 摄氏度、更优选至少 200 摄氏度、还更优选至少 220 摄氏度且最优选至少 250 摄氏度的温度下至少保持电极分开。

[0134] 如果高温涂层、层、独立式隔板和完整隔板通过上述三项测试,则这良好地表明独

立式或完整隔板（包括高温涂层或层）可以是或可能成为高熔融温度隔板或高温熔融完整性（HTMI）隔板，但为求确定，应该在电池、电池单元或电池组中测试独立式或完整隔板。

[0135] 按本发明至少选定的实施方案，用以了解高温涂层、层或独立式高温隔板是否可用作、可用于或可能成为高熔融温度隔板或高温熔融完整性（HTMI）涂层、层或隔板的良好指标或初始测试包括以下步骤：

[0136] 1) 检查高温涂层、层或独立式隔板的聚合物（或多种聚合物）和填料（如果有的话）以确认它们各具有至少约 180 摄氏度、优选至少 200 摄氏度、更优选至少 220 摄氏度且最优选至少 250 摄氏度的熔融温度、降解温度、熔点、分解温度或 T_g ；

[0137] 2) 检查高温涂层、层或独立式隔板的聚合物（或多种聚合物）和填料（如果有的话）以确认它们各自不溶于对所述隔板预期的电池的电解质；以及

[0138] 3) 测量独立式或完整隔板（包括高温涂层或层）的收缩，以确保收缩在 150 摄氏度小于约 15%、优选在 150 摄氏度小于 10%、更优选在 150 摄氏度小于 7.5%，且最优选在 150 摄氏度小于 5%。

[0139] 如果高温涂层、层、独立式隔板和完整隔板通过上述三项测试，则这是一个良好的指标或初始测试，表明高温涂层、层、独立式隔板或完整隔板可用作、可用于或可能成为高熔融温度隔板或高温熔融完整性（HTMI）涂层、层或隔板，并且隔板可在至少约 160 摄氏度、优选至少 180 摄氏度、更优选至少 200 摄氏度、还更优选至少 220 摄氏度且最优选至少 250 摄氏度的温度下至少保持电极分开。为求确定，应该在电池、电池单元或电池组中测试独立式或完整隔板。

[0140] 对高温聚合物涂层或层加填料或颗粒可使之更容易形成孔，因为填料或颗粒之间的空间或空隙有助于形成孔，可降低成本，等等。然而，对高温聚合物涂布材料或批料加填料或颗粒会使得聚合物较难处理。因此可能优选的是不加填料或颗粒以保持处理较为简单，并使用浴（见图 1）以形成孔。

[0141] 因 HTMI 隔板只需要保持电极分开很短的时间，按本发明至少某些实施方案，可以使用高 T_g 聚合物、不熔化的聚合物或材料、熔化或流动缓慢的聚合物或材料、交联的聚合物或材料或其它材料、共混物或混合物，它们将保持电极分开足够长的时间以允许电池控制电路关闭电池。

[0142] 在至少一个实施方案中，提供了具有优选 > 160 摄氏度且更优选 > 180 摄氏度的高熔融温度的隔板，其具有在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触所需的高水平的尺寸和 / 或结构完整性。在此实施方案中，非常可取的是具有这种具备高水平尺寸和结构完整性的隔板。这种隔板被称为高温熔融完整性（HTMI）隔板。此隔板为包括涂有高玻璃化转变温度（ T_g ）聚合物（也称为粘结剂）的多孔膜片、膜或基底的高熔融温度电池隔板。在至少另一实施方案中，提供了用高 T_g 聚合物制成的独立式多孔膜片。此高温隔板具有优选 > 160 摄氏度且更优选 > 180 摄氏度的高熔融温度，具有在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触所需的高水平尺寸和 / 或结构完整性，并且在将电池于升高的温度下保持一段时间时可关断或可允许阳极与阴极之间的离子流动。在此实施方案中，非常可取的是具有这种具备高水平尺寸和结构完整性的隔板。这种隔板被称为带或不带闭合的高温熔融完整性（HTMI）隔板。此隔板优选不熔化或熔掉，并且在高温下继续部分或完全地正常工作。

[0143] 至少选定的实施方案涉及：

[0144] 一种高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、隔板膜片等，其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触。

[0145] 一种制造或使用一个或多个高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、隔板膜片等的方法，所述高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、隔板膜片等优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触。

[0146] 一种锂离子可充电电池，包括一个或多个高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、隔板膜片等（带或不带闭合），其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触。

[0147] 一种闭合锂离子可充电电池隔板，其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触。

[0148] 一种锂离子可充电电池、电池单元、电池组、蓄电池、电容器等，包括一个或多个高熔融温度隔板、隔板膜片等，其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触，并且其中所述电池、电池单元、电池组等可具有任意的形状、尺寸和 / 或构造，如圆筒形、扁平形、矩形、大尺度电动汽车（EV）、棱柱形、钮扣形、封套形、箱形等。

[0149] 一种用于锂离子可充电电池的隔板、隔板膜片等，其能够在高温（例如，在约 160 摄氏度或以上、在约 180 摄氏度或以上，或更高）下至少部分地正常工作至少一个短时间段，其中部分地正常工作包括保持电极（阳极和阴极）物理上分开。

[0150] 一种高熔融温度隔板，其在约 130 摄氏度下闭合，但在约 160 摄氏度下保持电极（阳极和阴极）物理上分开。

[0151] 一种微孔电池隔板，其包括至少一个具有高熔融温度的层或部件。

[0152] 一种高温隔板，其具有优选 > 160 摄氏度且更优选 > 180 摄氏度的高熔融温度，并且具有在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触所需的高水平的尺寸或结构完整性。

[0153] 一种具有高水平尺寸或结构完整性的高温熔融完整性（HTMI）隔板。

[0154] 一种高熔融温度电池隔板，包括在其至少一面上涂有高玻璃化转变温度（T_g）聚合物或共混物（也称为粘结剂）的多孔膜片。

[0155] 一种用高 T_g 聚合物或共混物制成的独立式（单或多层片）多孔膜片。

[0156] 一种高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板或膜片，其能够在锂离子可充电电池（电池单元、电池组、电池、蓄电池、电容器等）中直到 250 摄氏度保持其物理结构。

[0157] 上述的隔板或膜片，由一种或多种聚合物组成，所述聚合物的玻璃化转变温度（T_g）大于 165 摄氏度、优选大于 180 摄氏度、更优选为至少 250 摄氏度，并且可溶于至少一种中等挥发性的溶剂。

[0158] 上述的隔板或膜片，由施加至微孔基底膜片的单面或双面高 T_g 聚合物涂层组成或由自持式高 T_g 聚合物微孔隔板或膜片组成。

[0159] 上述的隔板或膜片，具有涂布到用热塑性聚合物制成的微孔基底膜片上的高 T_g 聚合物，所述热塑性聚合物包括但不限于聚烯烃，如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯以及它们的共混物、混合物或组合。

[0160] 上述的隔板或膜片，其中，这种微孔基底膜片是通过干拉伸工艺（称之为

Celgard®干拉伸工艺)、通过也称为相分离或萃取工艺的湿法工艺、通过颗粒拉伸工艺等制造的。

[0161] 上述的隔板或膜片,其中基底膜片可以是单层(一个或多个层片)或多层膜片,如三层膜片,例如聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)或聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯(PE/PP/PE),双层膜片(PP/PE或PE/PP),等等。

[0162] 上述的隔板或膜片,其中诸如聚丙烯之类的基底膜片或膜可任选经预处理,以便改变膜片的表面特性并提高高 Tg 聚合物涂层对基底膜片的粘附性。

[0163] 上述的隔板或膜片,其中所述预处理可包括但不限于涂底料、拉伸、电晕处理、等离子体处理、和/或涂层,如在其一面或两面上的表面活性剂涂层。

[0164] 上述的隔板或膜片,其中可通过涂布步骤接着是浸渍步骤施加高 Tg 聚合物,并且其中将高 Tg 涂布膜片浸入胶凝浴以沉淀高 Tg 聚合物并移除用于高 Tg 聚合物的溶剂,以便形成高 Tg 多孔涂层或层。

[0165] 上述的隔板或膜片,其中可通过涂布步骤接着是浸渍步骤施加高 Tg 聚合物,其中将高 Tg 涂布膜片浸入浴里以沉淀高 Tg 聚合物。

[0166] 上述的隔板或膜片,其中高 Tg 聚合物是聚苯并咪唑(PBI)。

[0167] 上述的隔板或膜片,其中高温涂层或层包含聚苯并咪唑(PBI)和气相氧化铝。

[0168] 上述的隔板或膜片,其中以PBI、氧化铝颗粒、和DMAc的涂布溶液或浆料施加涂层。

[0169] 一种高熔融温度电纺丝涂布的微孔锂离子可充电电池隔板、隔板膜片等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触。

[0170] 一种制造或使用一个或多个高熔融温度电纺丝涂布的微孔锂离子可充电电池隔板、隔板膜片等的方法,所述高熔融温度电纺丝涂布的微孔锂离子可充电电池隔板、隔板膜片等优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触。

[0171] 一种锂离子可充电电池,包括一个或多个高熔融温度电纺丝涂布的微孔锂离子可充电电池隔板、隔板膜片等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触。

[0172] 一种能够在高温下正常工作的锂离子可充电电池,优选包括诸如电纺丝涂布的微孔电池隔板或隔板膜片的部件,所述电纺丝涂布的微孔电池隔板或隔板膜片优选在高温下正常工作。

[0173] 一种改进型电纺丝电池隔板,用于至少某些高温应用,用于高熔融温度电纺丝涂布的微孔锂离子可充电电池隔板、隔板膜片等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触,用于制造和/或使用这种隔板、隔板膜片等的方法,和/或用于包括一个或多个这种隔板、隔板膜片等的锂离子可充电电池。

[0174] 一种锂离子可充电电池、电池单元、电池组、蓄电池、电容器等,包括一个或多个高温电纺丝涂布的隔板、隔板膜片等,其中锂离子可充电电池、电池单元、电池组等可具有任意的形状、尺寸和/或构造,如圆筒形、扁平形、矩形、大尺度电动汽车(EV)、棱柱形、钮扣形、封套形、箱形等。

[0175] 一种用于锂离子可充电电池的电纺丝涂布的隔板、隔板膜片等,其能够在高温(例如,在约160摄氏度或以上、在约180摄氏度或以上,或更高)下正常工作至少一个短时

间段,其中“正常工作”可包括保持电极(阳极和阴极)物理上分开、允许电极之间的离子流动,或兼而有之。

[0176] 一种电纺丝涂布的高温隔板,其在约 130 摄氏度下闭合,但在约 160 摄氏度下保持电极(阳极和阴极)物理上分开,其在约 160 摄氏度下允许电极之间的离子流动(在 130 摄氏度下不闭合),或兼具上述特性。

[0177] 一种电纺丝涂布的微孔电池隔板,其在高温下正常工作,在高温下不熔化,具有高熔融温度,包括至少一个具有高熔融温度的层或部件,等等。

[0178] 一种电纺丝涂布的高温隔板,具有优选 > 160 摄氏度且更优选 > 180 摄氏度的高熔融温度,并且具有在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触所需的高水平的尺寸或结构完整性。

[0179] 一种具有高水平或高度尺寸或结构完整性的电纺丝涂布的高温熔融完整性(HTMI)隔板。

[0180] 一种高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板或膜片,在其至少一面上是用 PBI 电纺丝涂布的。

[0181] 上述电纺丝涂布的隔板或膜片,由施加至微孔基底膜片的单面或双面 PBI 电纺丝涂层组成。

[0182] 上述的电纺丝涂层,其由 PBI 或 PBI 与一种或多种聚合物的共混物构成,所述一种或多种聚合物包括聚酰胺、聚芳酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏二氟乙烯或聚偏二氟乙烯的共聚物以及它们的共混物、混合物和 / 或组合。

[0183] 上述的电纺丝涂层,其由 PBI 组成,所述 PBI 厚度为至少 4 μm ,优选厚度为至少 5 μm ,更优选厚度为至少 6 μm ,且最优选厚度为至少 7 μm 。

[0184] 上述的电纺丝涂层,其由 PBI 或 PBI 与一种或多种聚合物的共混物组成,所述一种或多种聚合物包括聚酰胺、聚芳酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏二氟乙烯或聚偏二氟乙烯的共聚物以及它们的共混物、混合物和 / 或组合,其厚度为至少 4 μm ,优选厚度为至少 5 μm ,更优选厚度为至少 6 μm ,且最优选厚度为至少 7 μm 。

[0185] 上述的电纺丝涂层,其由 PBI 或 PBI 与一种或多种聚合物的共混物组成,所述一种或多种聚合物包括聚酰胺、聚芳酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏二氟乙烯或聚偏二氟乙烯的共聚物以及它们的共混物、混合物和 / 或组合,其具有至少 2.0 至 6.0 g/m^2 、更优选 2.2 至 5.0 g/m^2 且最优选 2.5 至 5.0 g/m^2 的增加量(Add-on)。

[0186] 上述的隔板或膜片,PBI 电纺丝涂布到用热塑性聚合物制成的微孔基底膜片上,所述热塑性聚合物包括但不限于聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯以及它们的共混物、混合物、或组合物。

[0187] 上述的隔板或膜片,具有通过干拉伸工艺(称为 Celgard®干拉伸工艺)、通过也称为相分离或萃取工艺的湿法工艺、通过颗粒拉伸工艺等制造的这种微孔基底膜片。

[0188] 上述的隔板或膜片,其中基底膜片可以是单层聚丙烯或聚乙烯(一个或多个层片)或者是多层膜片,如三层膜片,例如聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯(PP/PE/PP)或聚乙烯 / 聚丙烯 / 聚乙烯(PE/PP/PE),双层膜片(PP/PE 或 PE/PP),等等。

[0189] 上述的隔板或膜片,其中诸如聚丙烯的基底膜片或膜可任选经预处理,以便改变膜片的表面特性并提高电纺丝 PBI 涂层对基底膜片的粘附性。

[0190] 上述的隔板或膜片,其中预处理可包括但不限于涂底料、拉伸、电晕处理、等离子体处理和 / 或涂层,如在其一面或两面上的(多个)表面活性剂涂层。

[0191] 公开或提供了:高熔融温度微孔锂离子可充电电池隔板、闭合高熔融温度电池隔板、电池隔板、膜片、复合物等,其优选在将电池于升高的温度下保持一段时间时防止阳极与阴极之间接触,制造、测试和 / 或使用这种隔板、膜片、复合物等的方法,和 / 或包括一个或多个这种隔板、膜片、复合物等的电池、锂离子可充电电池等。

[0192] 本发明不限于上述说明书或实施例。

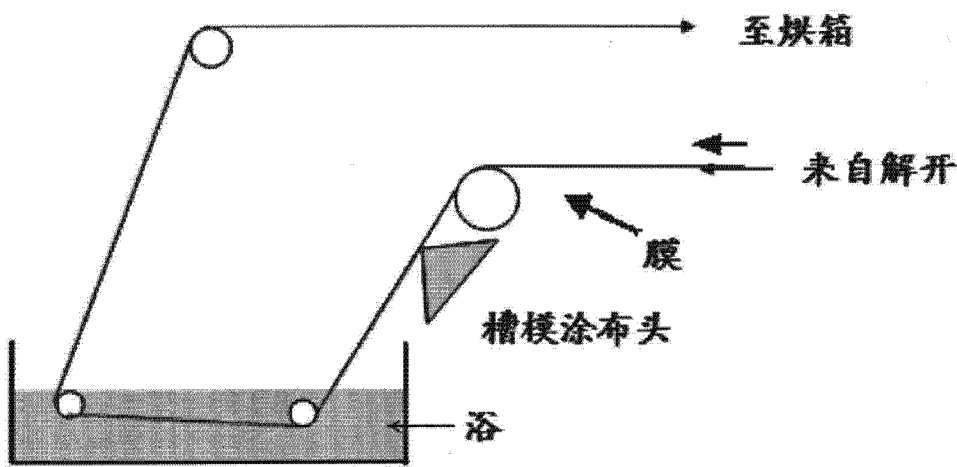


图 1. 涂布过程和膜路径示意图

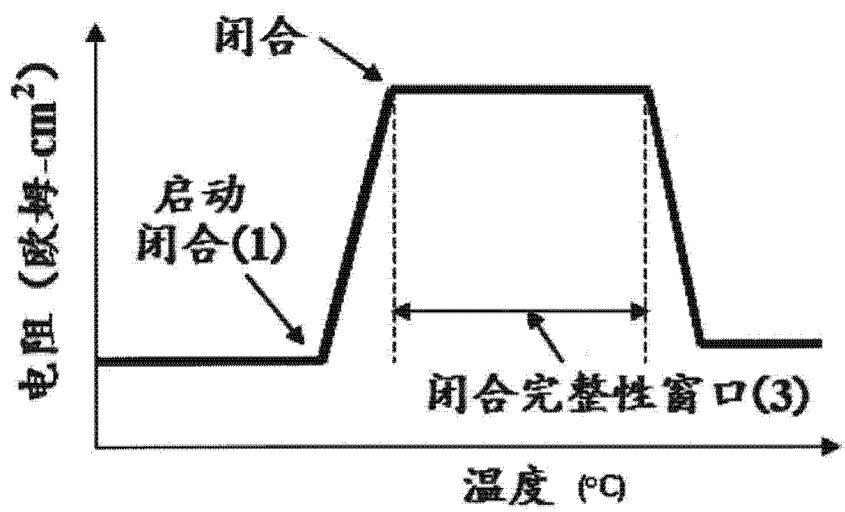


图 2. 热 ER 热谱示意图

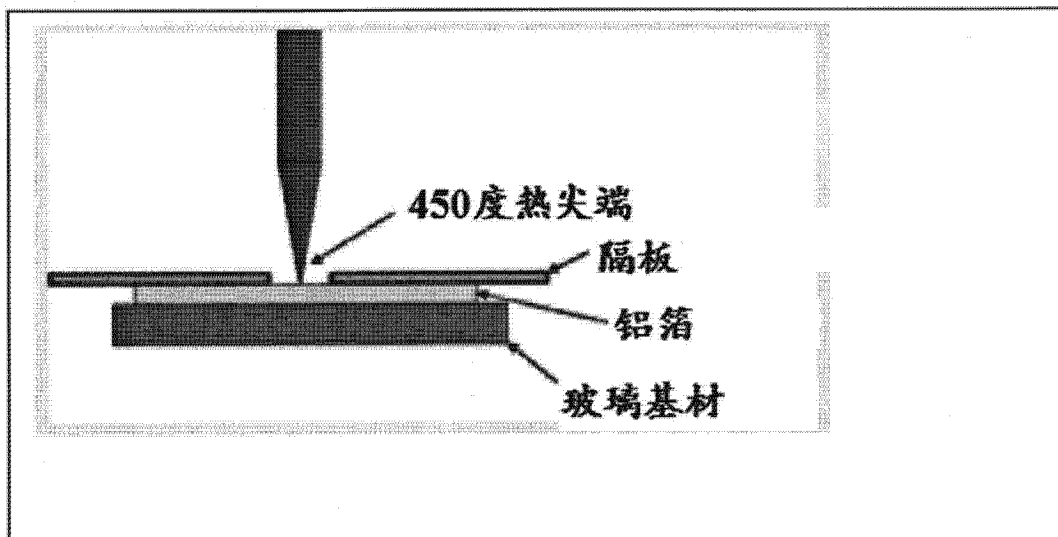


图 3. 热尖端孔传播测试图

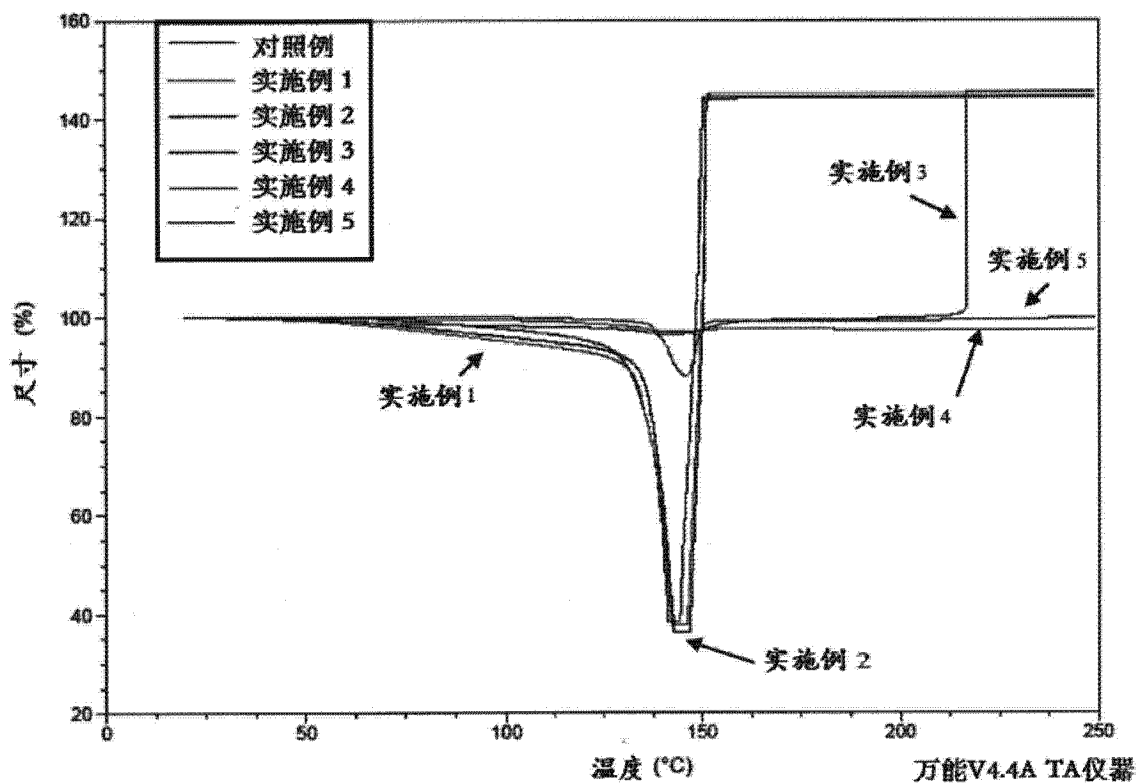


图 4. 对照样品和实施例 1-5 的 e-TMA 热谱图

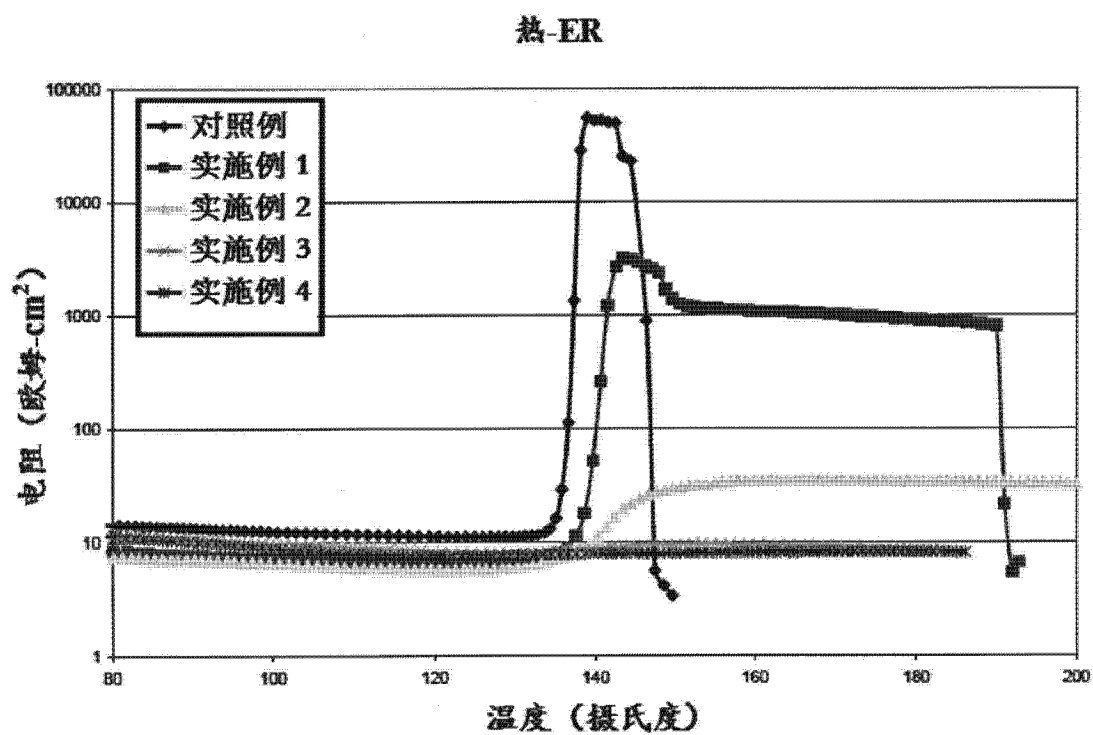


图 5. 对照样品和实施例 1-4 的热电阻 (热 ER)

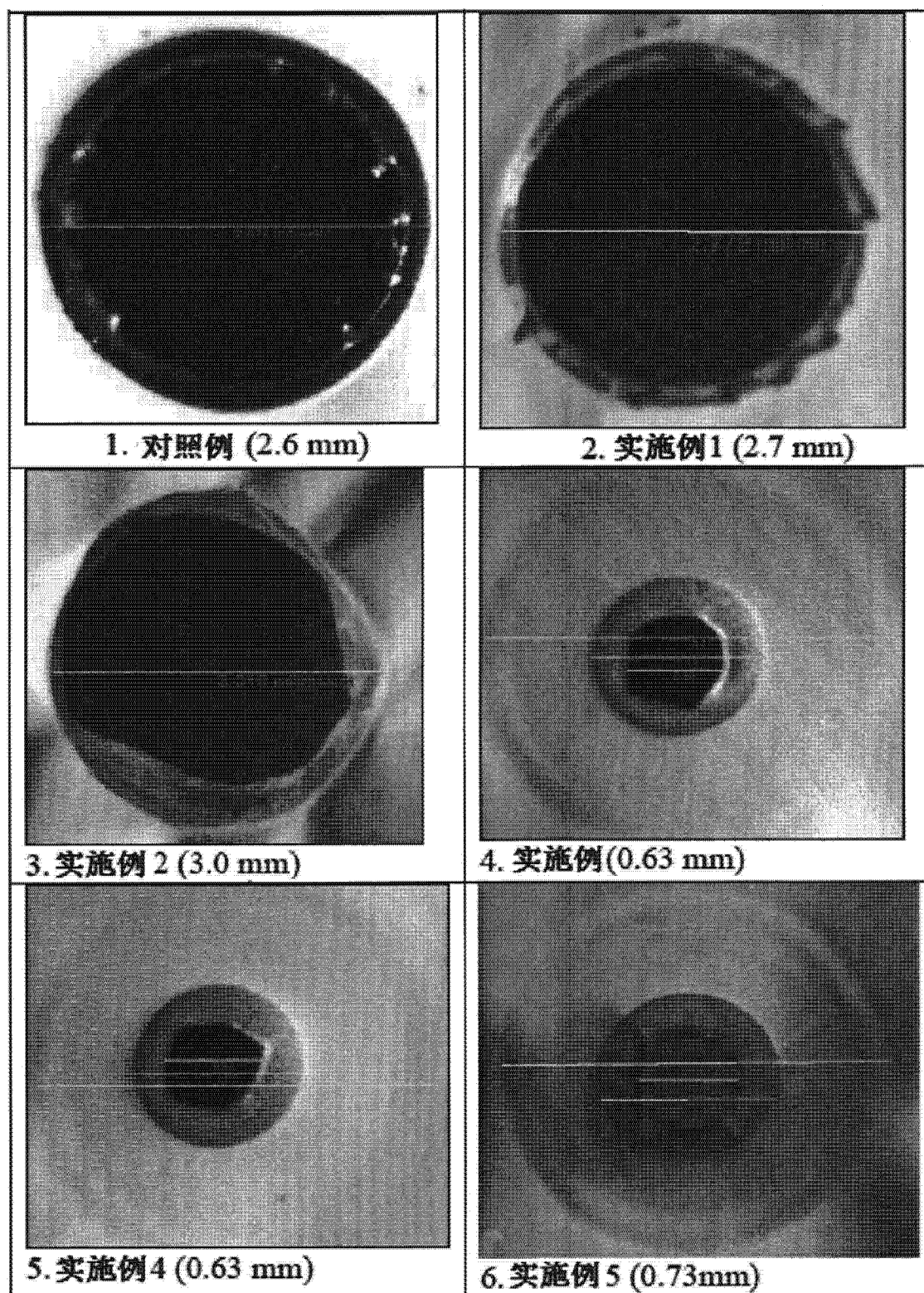


图 6. 对照样品和实施例 1-5 的热尖端孔传播测试数字图像

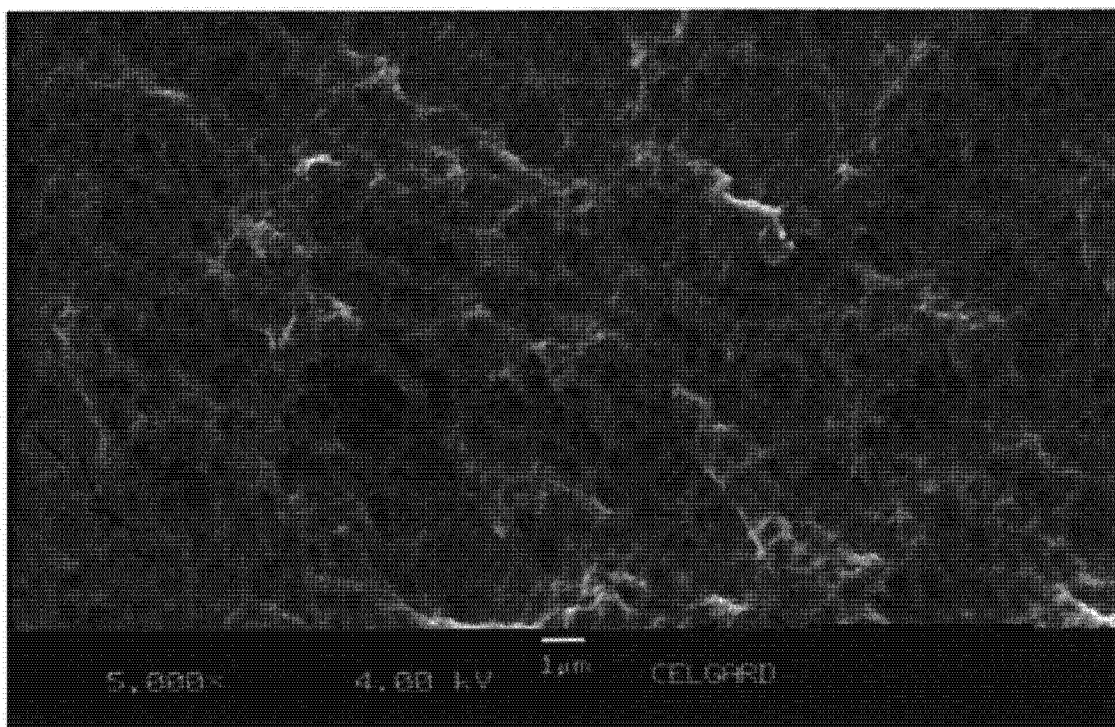


图 7. 以 5,000x 放大率显示实施例 4 的表面视图的 SEM 显微图

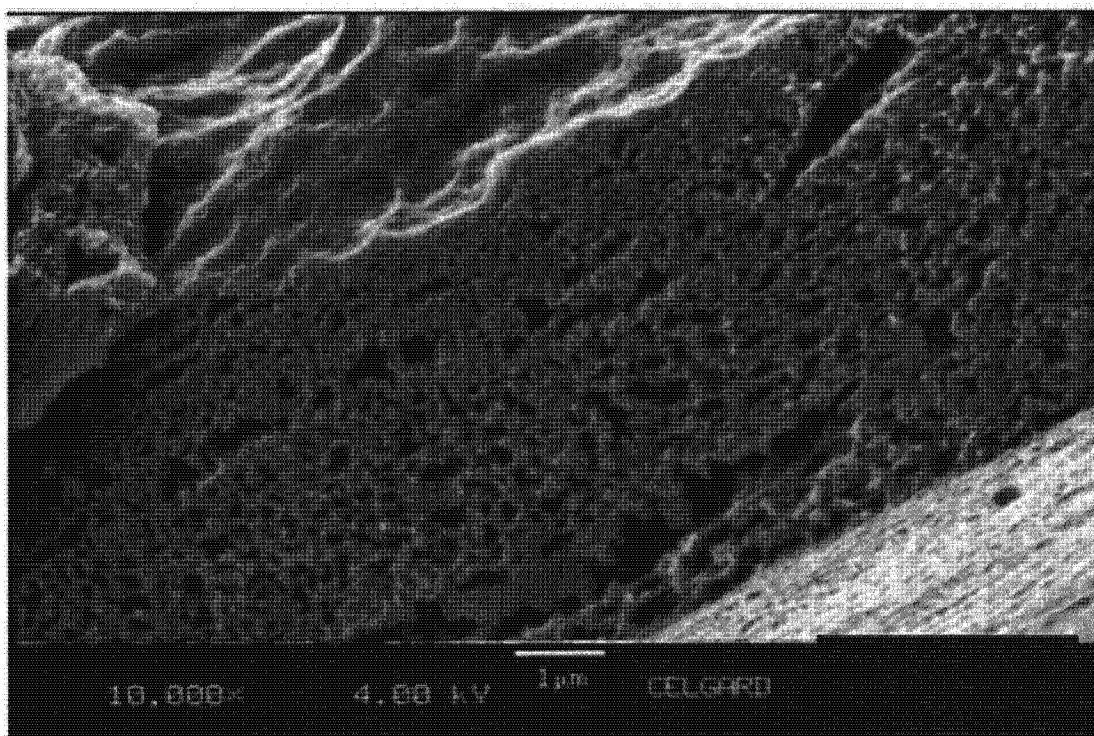


图 8. 以 10,000x 放大率显示实施例 4 的截面视图的 SEM 显微图

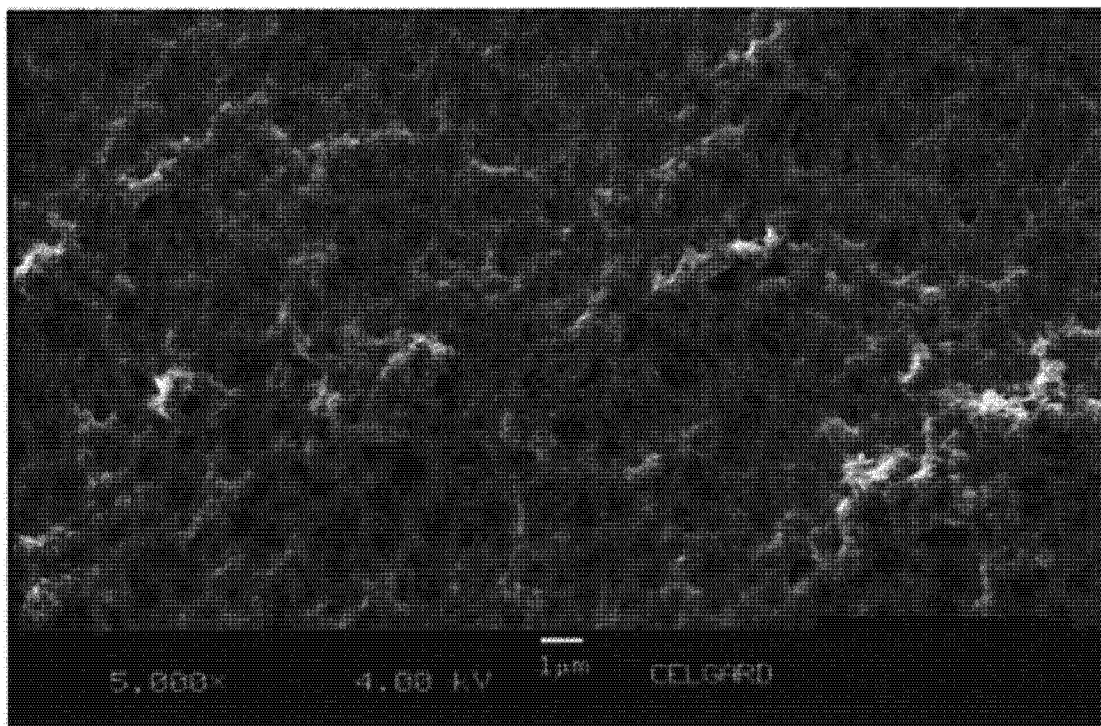


图 9. 以 5,000x 放大率显示实施例 3 的表面视图的 SEM 显微图

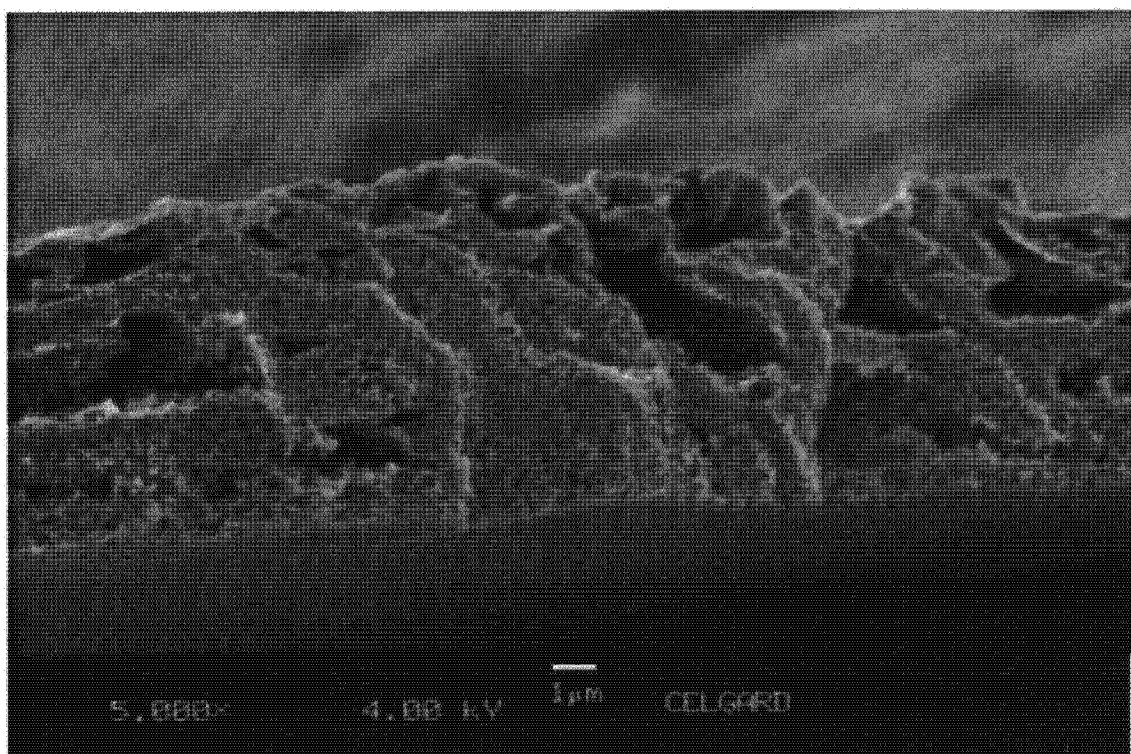


图 10. 以 5,000x 放大率显示实施例 3 的截面视图的 SEM 显微图

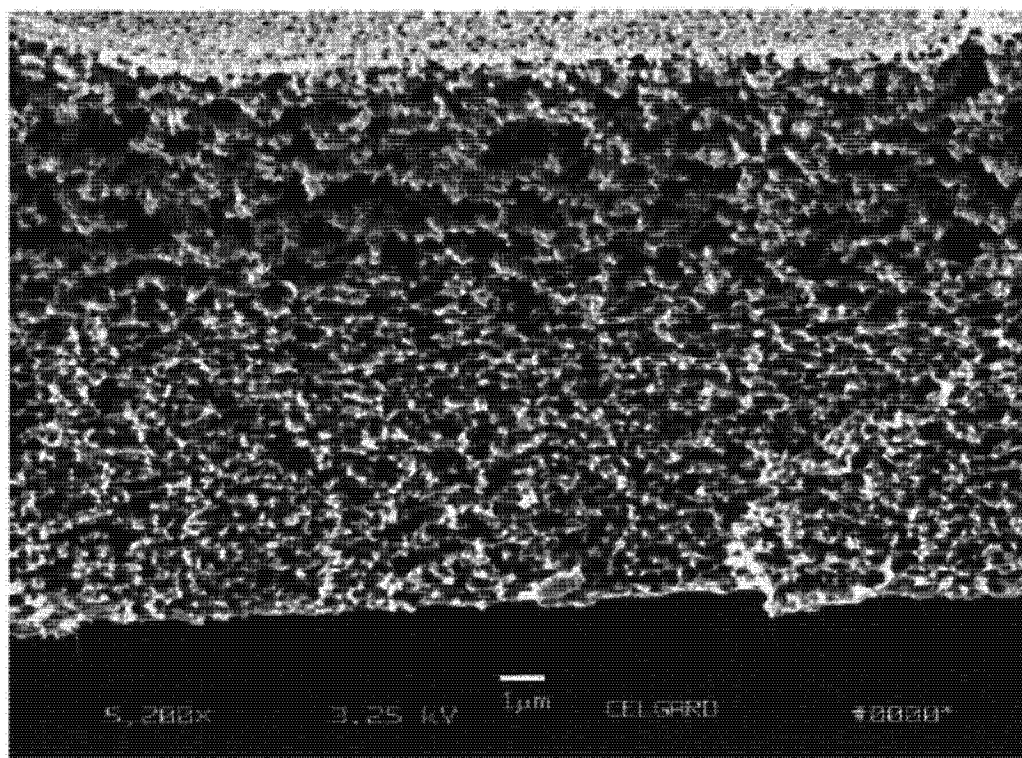


图 11. 以 5,200 放大率显示实施例 5 多孔涂层的截面视图的 SEM 显微图

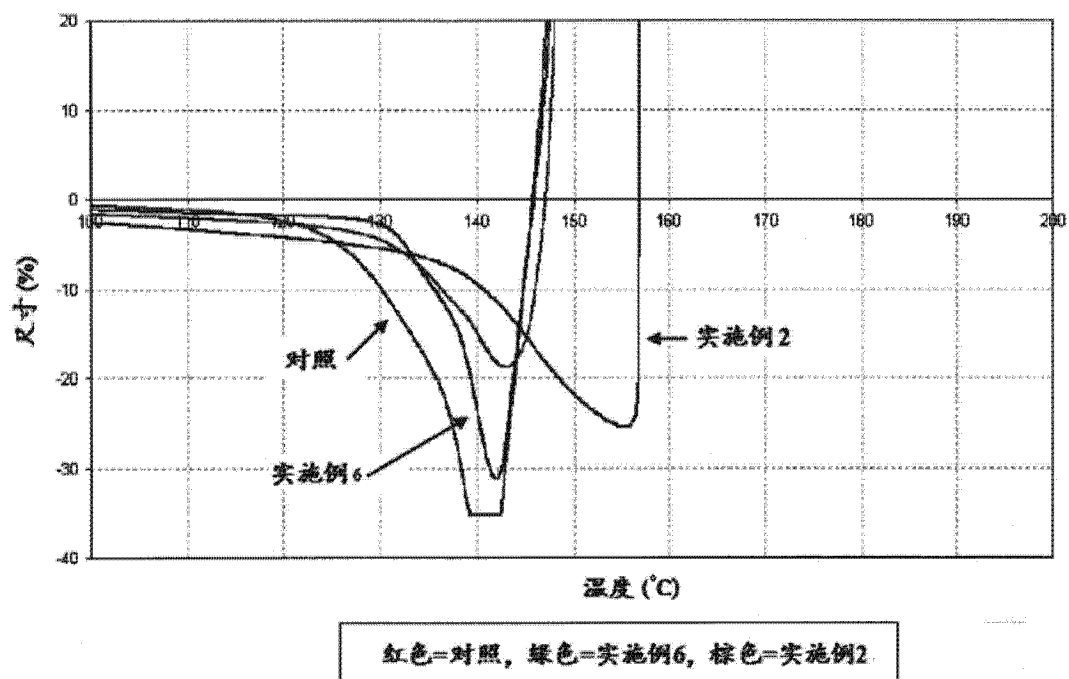


图 12. 对照样品以及实施例 6 和 2 的 e-TMA

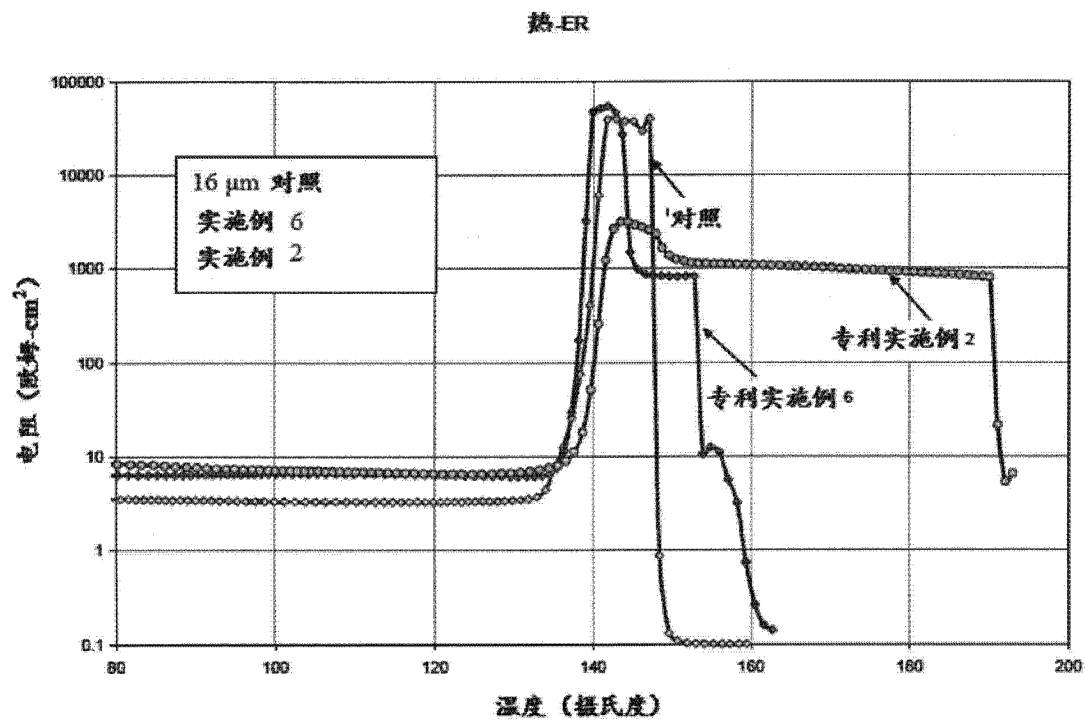


图 13. 对照以及实施例 6 和 2 的热 ER

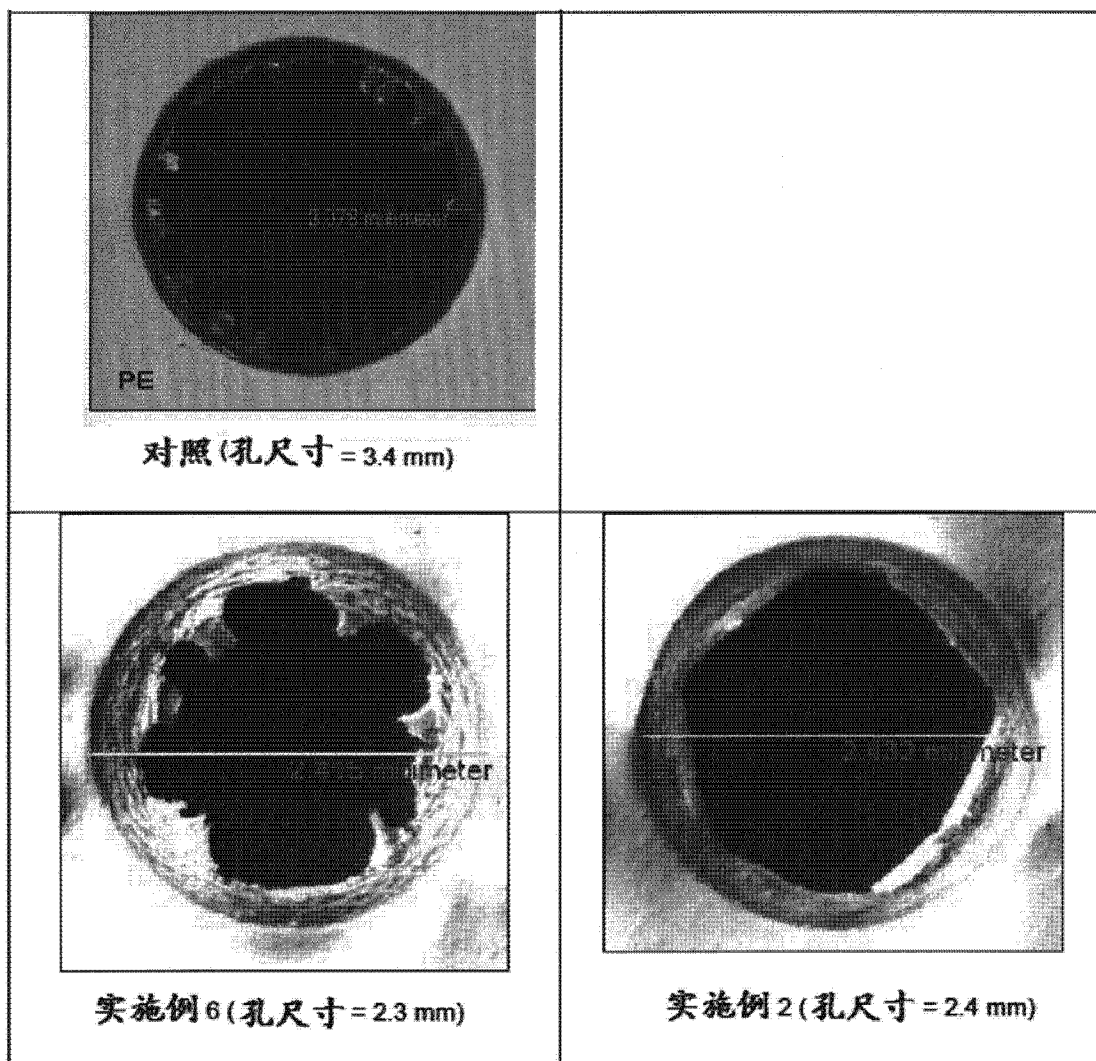


图 14. 16 μm 对照样品以及实施例 6 和 2 的热尖端数字图像

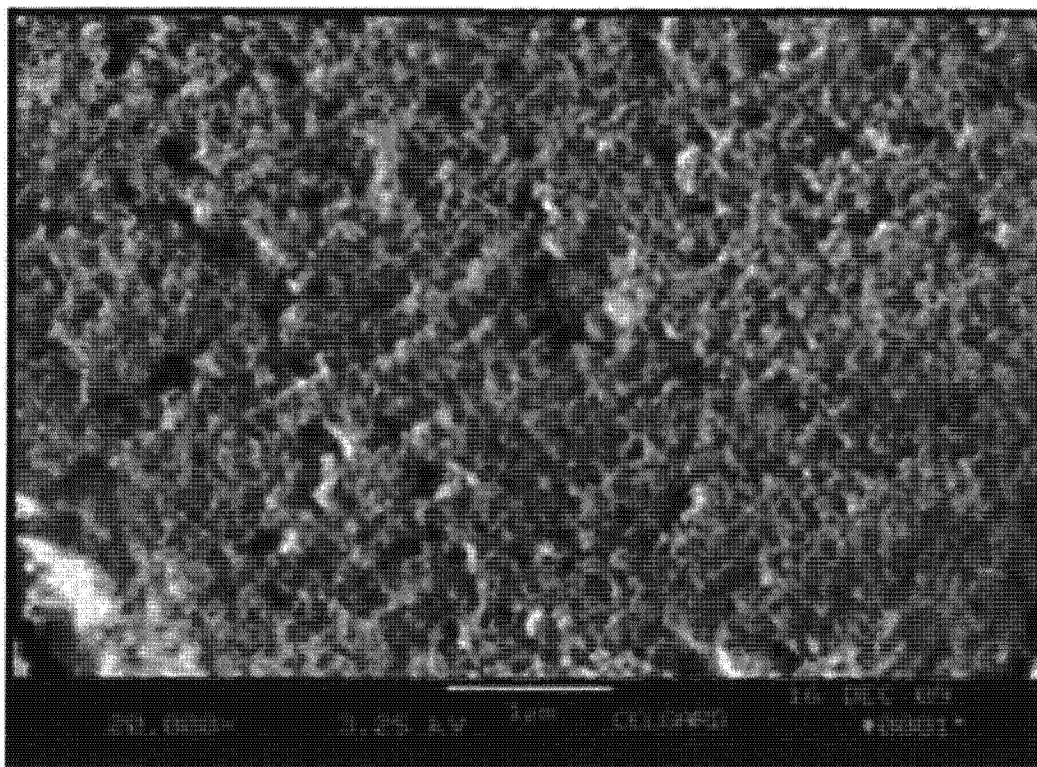


图 15. 实施例 6 的 20,000x 放大率的 SEM 显微图

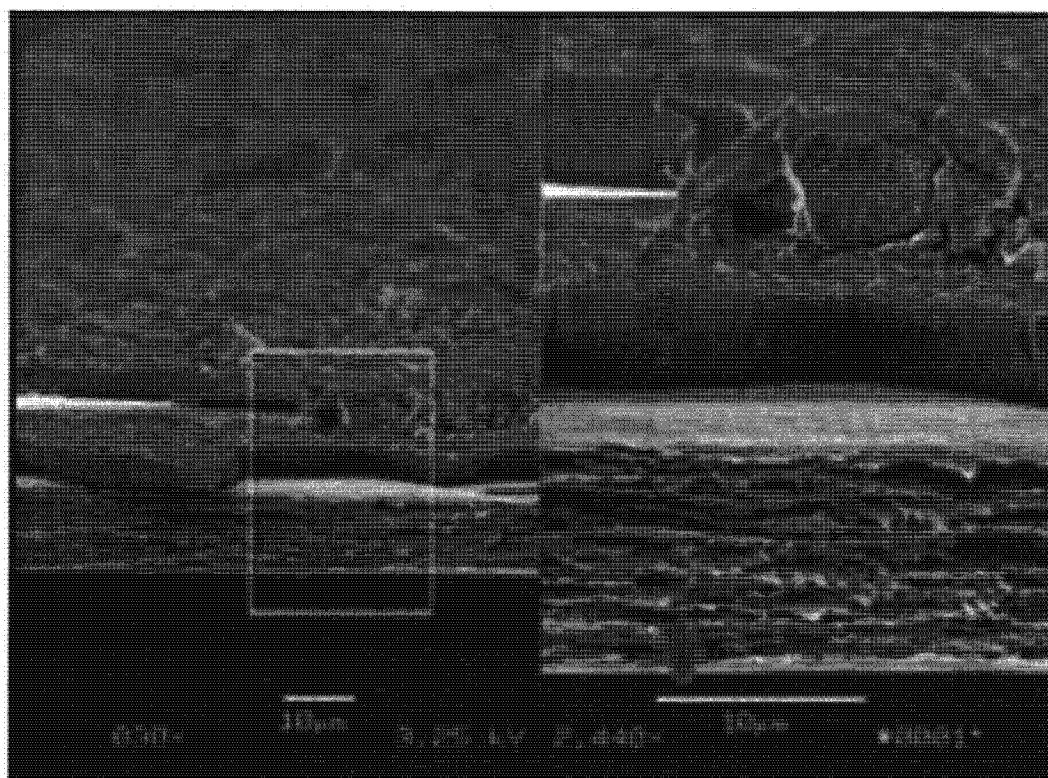


图 16. 实施例 6 的放大率 830x(左图)和 2,440x(右图)的截面视图的 SEM 显微图

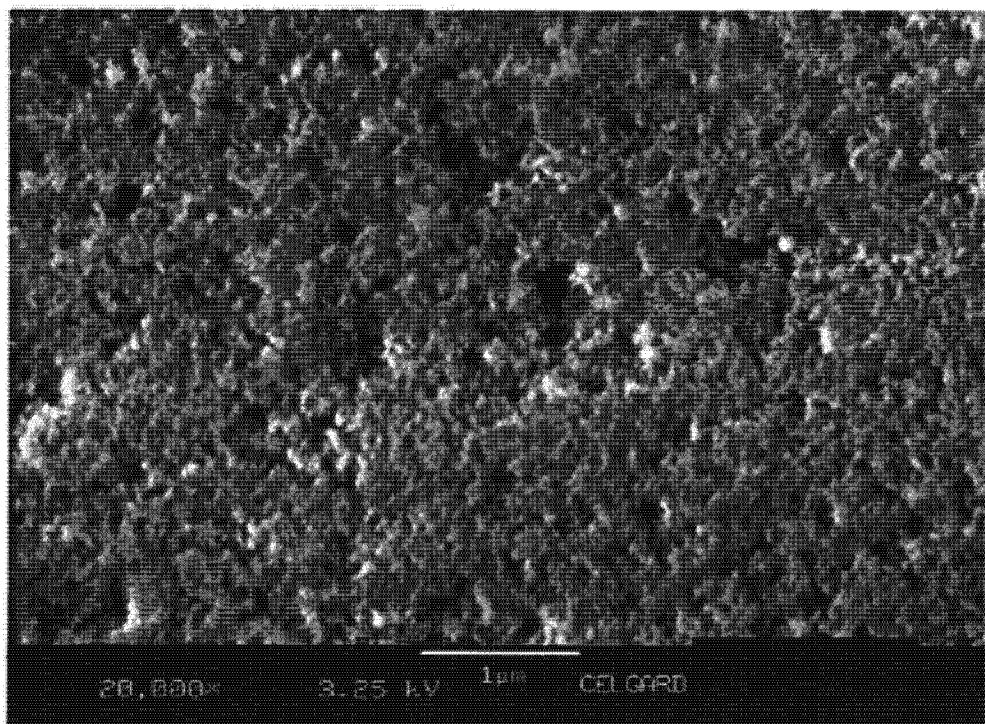


图 17. 实施例 2 的 20,000x 放大率表面视图的 SEM 显微图

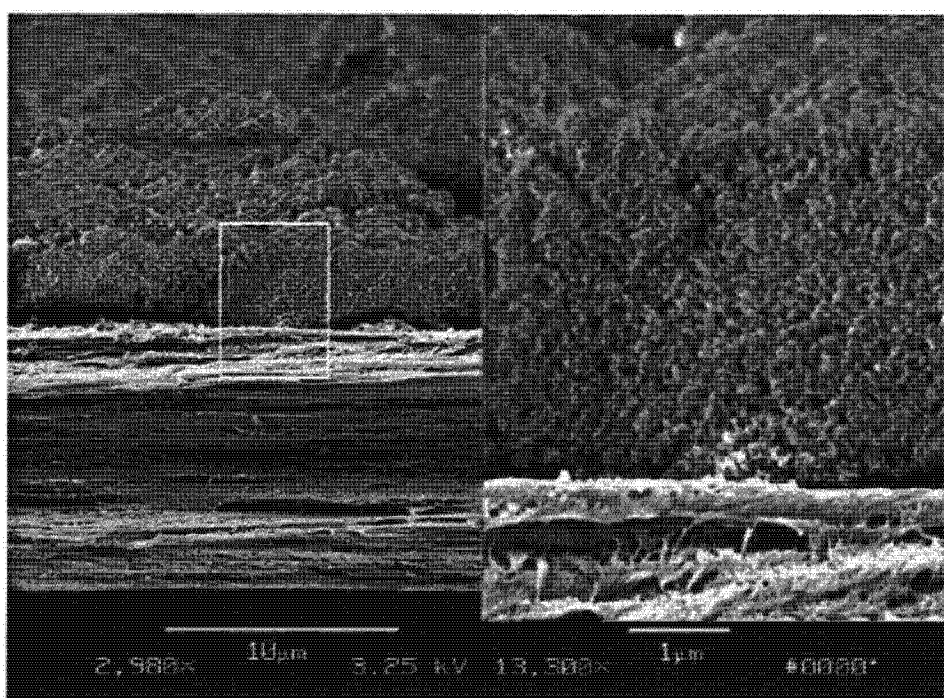


图 18. 实施例 2 的放大率 2,980x(左图)和 13,300x(右图)的截面视图的 SEM 显微图

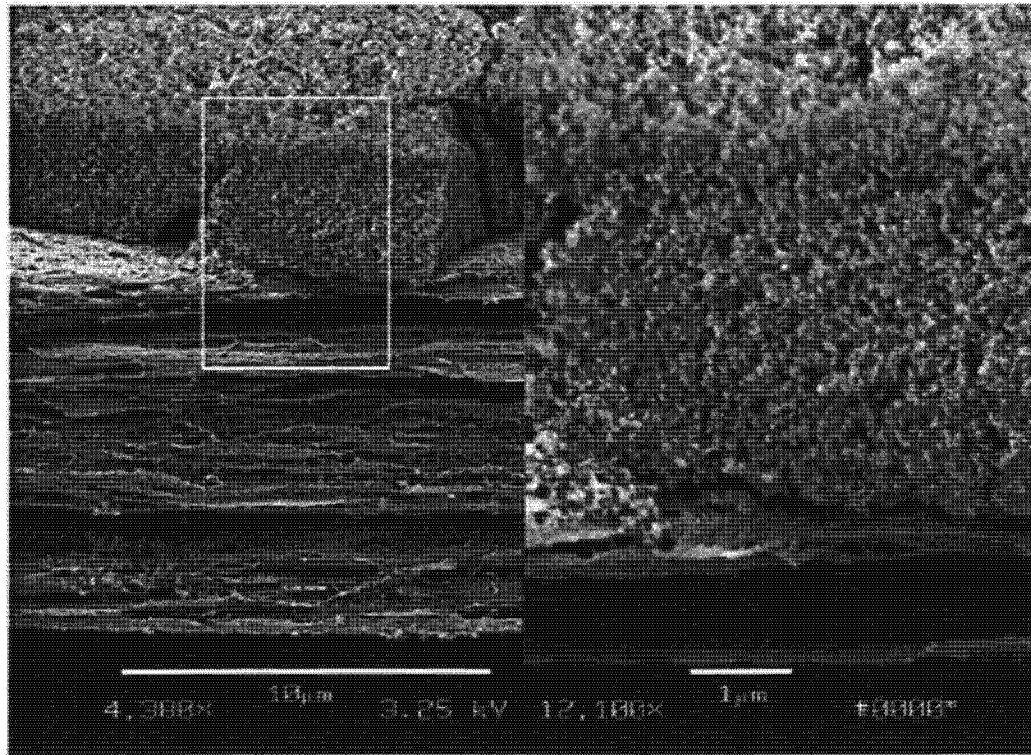


图 19. 实施例 2 的放大率 4,380x(左图)和 12,100x(右图)的另外截面视图的 SEM 显微图

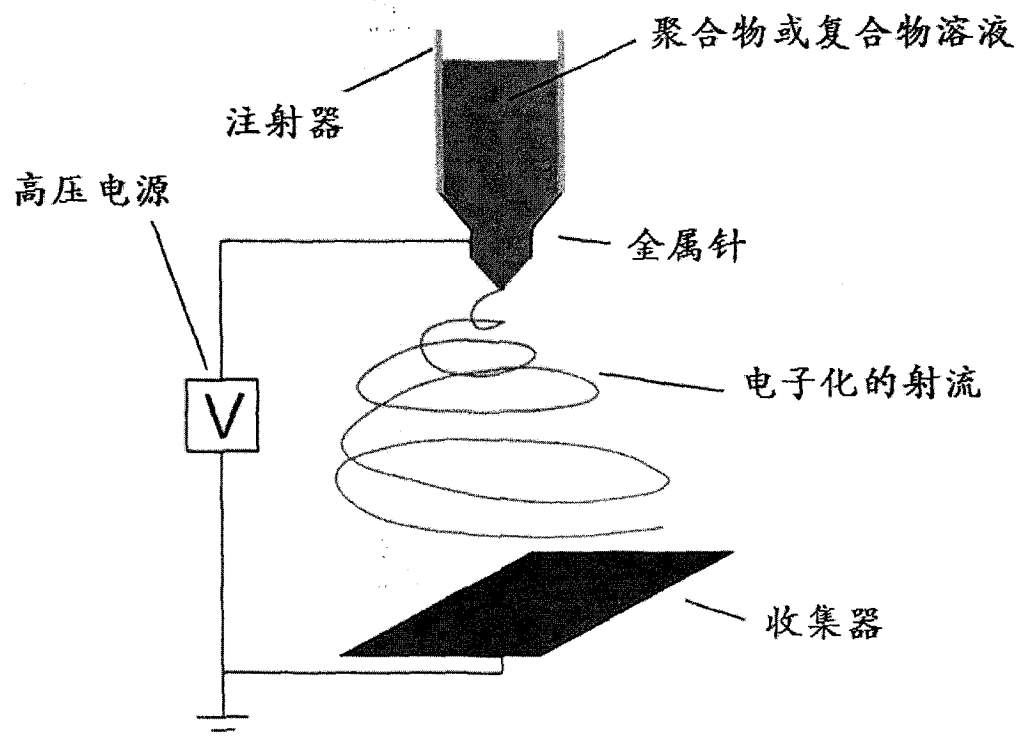


图 20. 显示聚合物溶液被纺成电喷射纤维的电纺丝装置的示意图

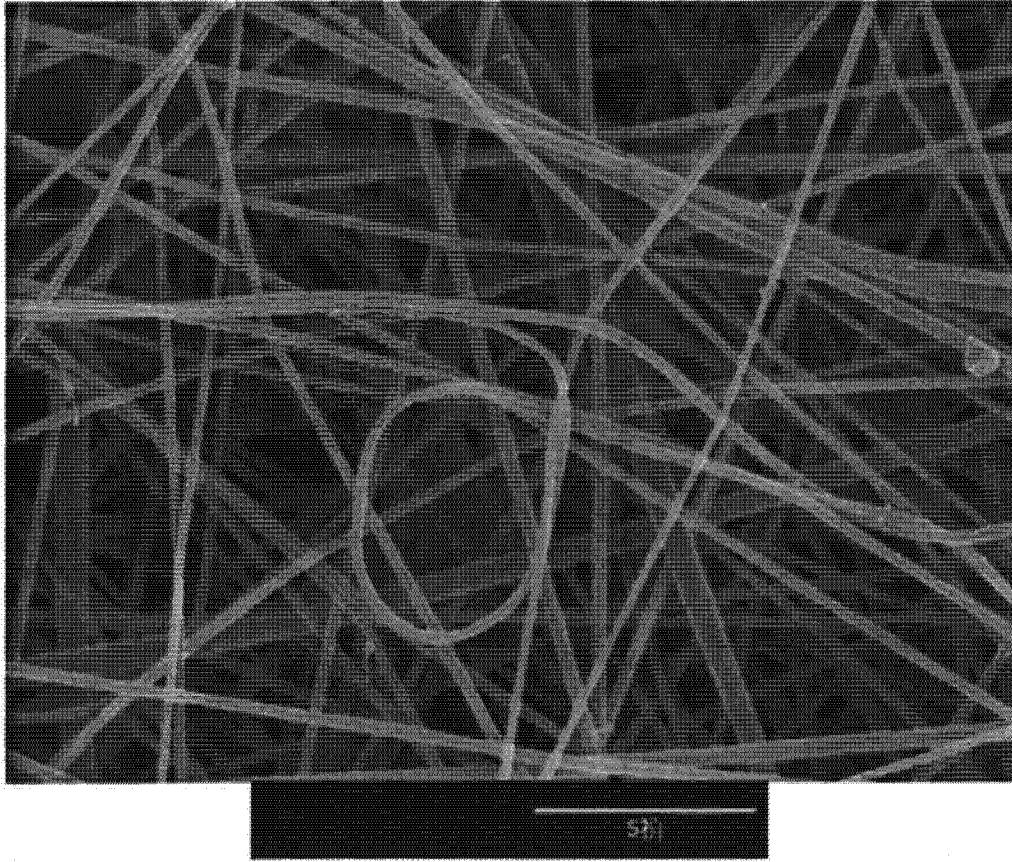


图 21. PBI 电纺丝涂层的 5,000x 放大率的 SEM 显微图

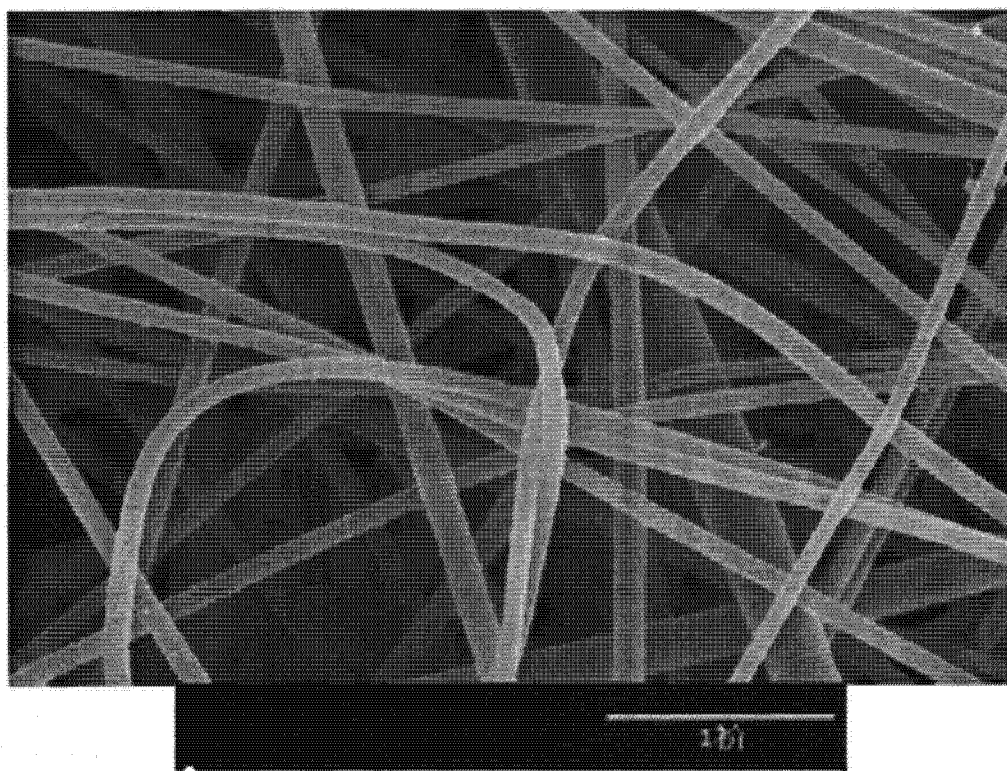


图 22. PBI 电纺丝涂层的 20,000x 放大率的 SEM 显微图

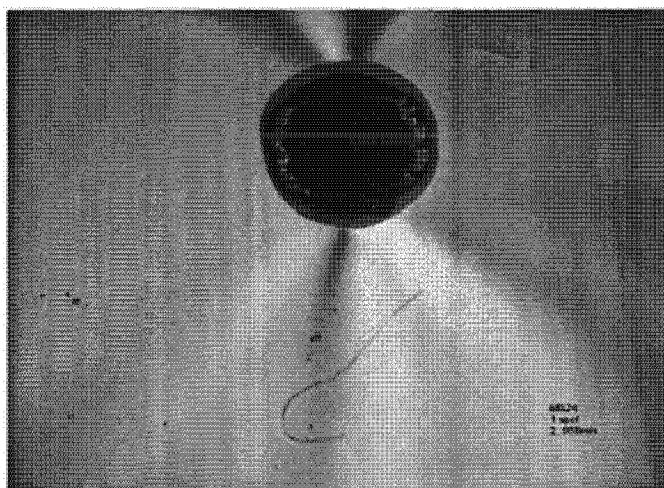


图 23. 热尖端孔传播对照样品。孔直径为 2.96mm。

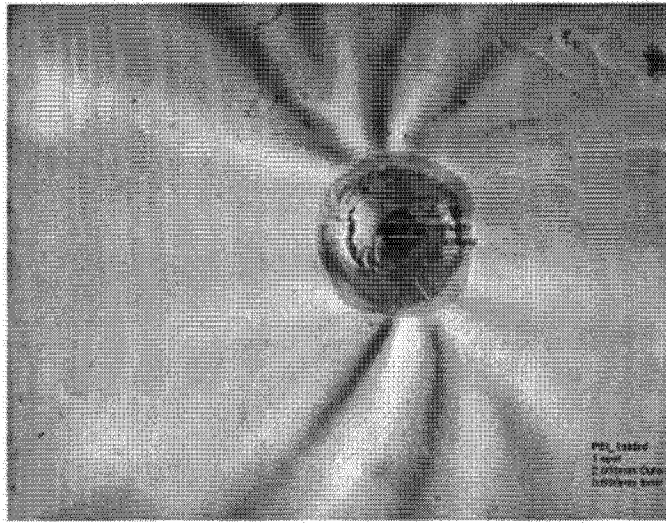


图 24. 热尖端孔传播, 1 面涂布 PBI。孔直径 = 0.68mm。

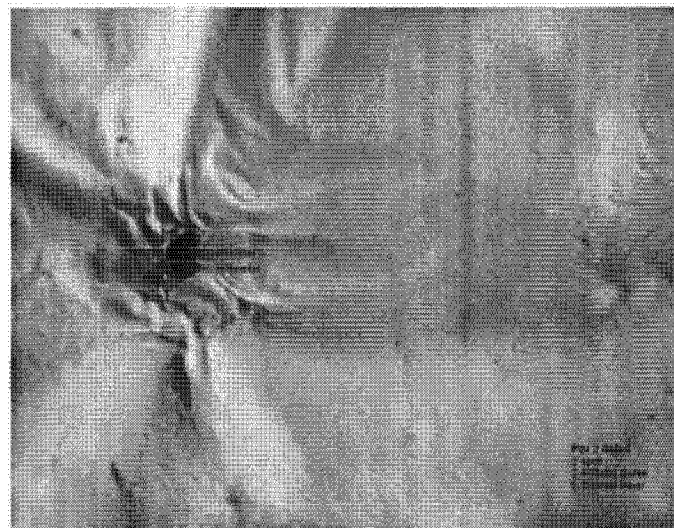


图 25. 热尖端孔传播, 2 面涂布 PBI。孔直径 = 0.595mm。

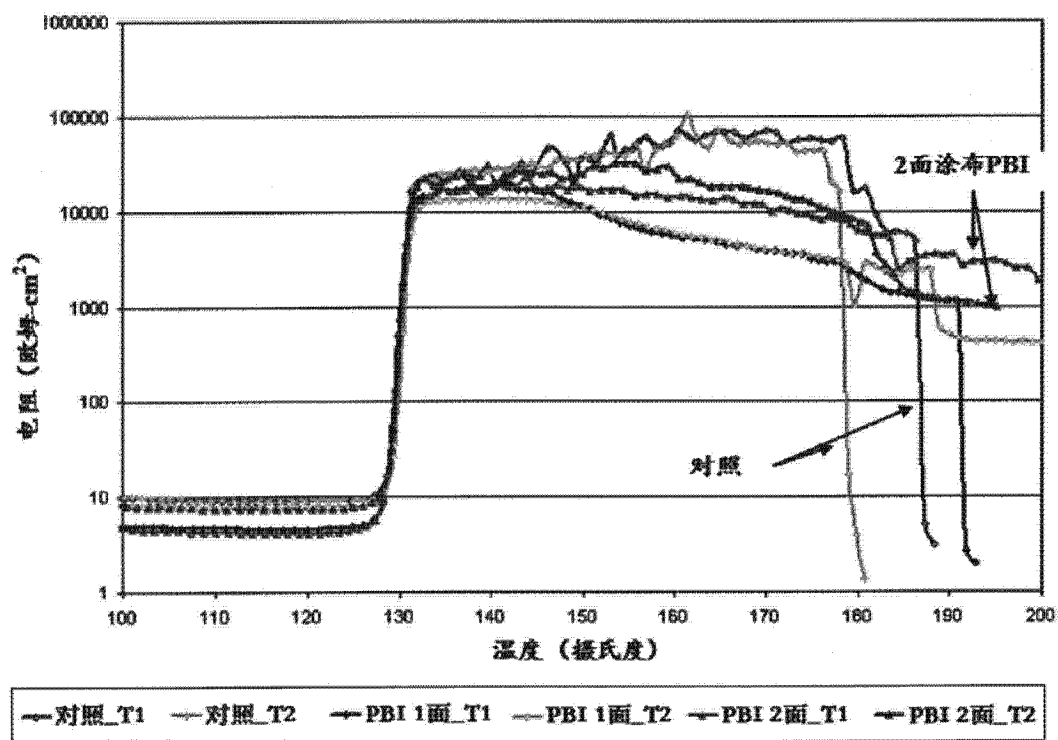


图26. 1面和2面电纺丝涂布的Celgard® M824的热ER热谱图

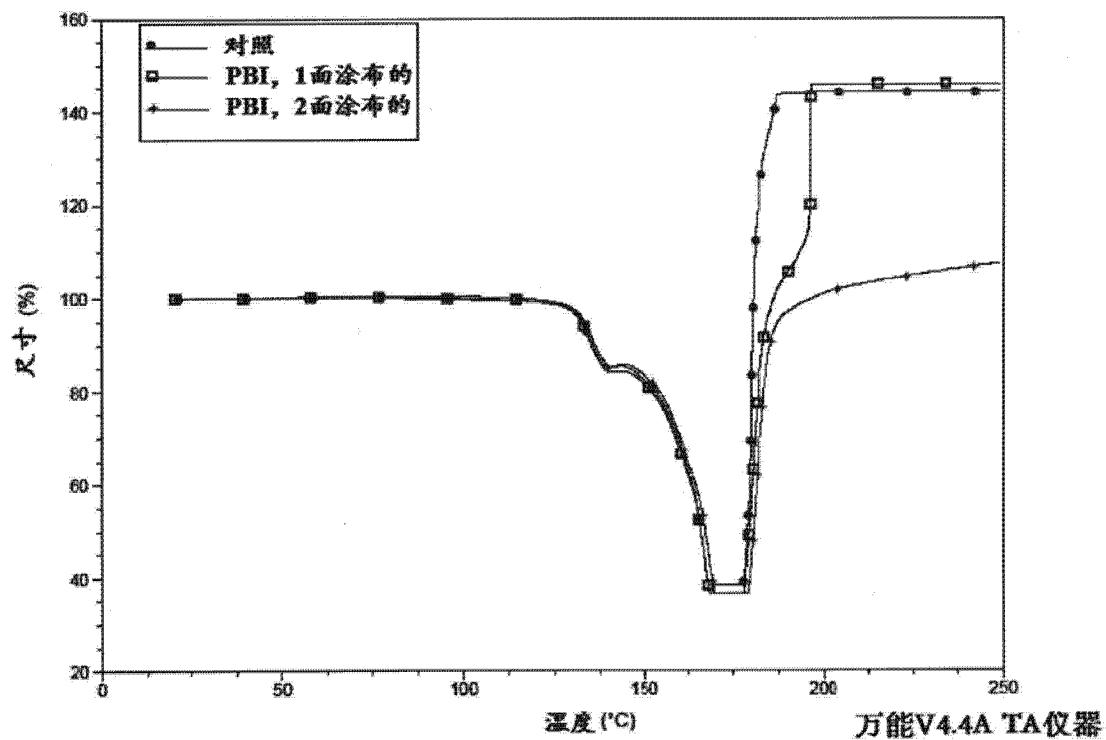


图27. 1面和2面电纺丝涂布PBI的Celgard® M824的e-TMA

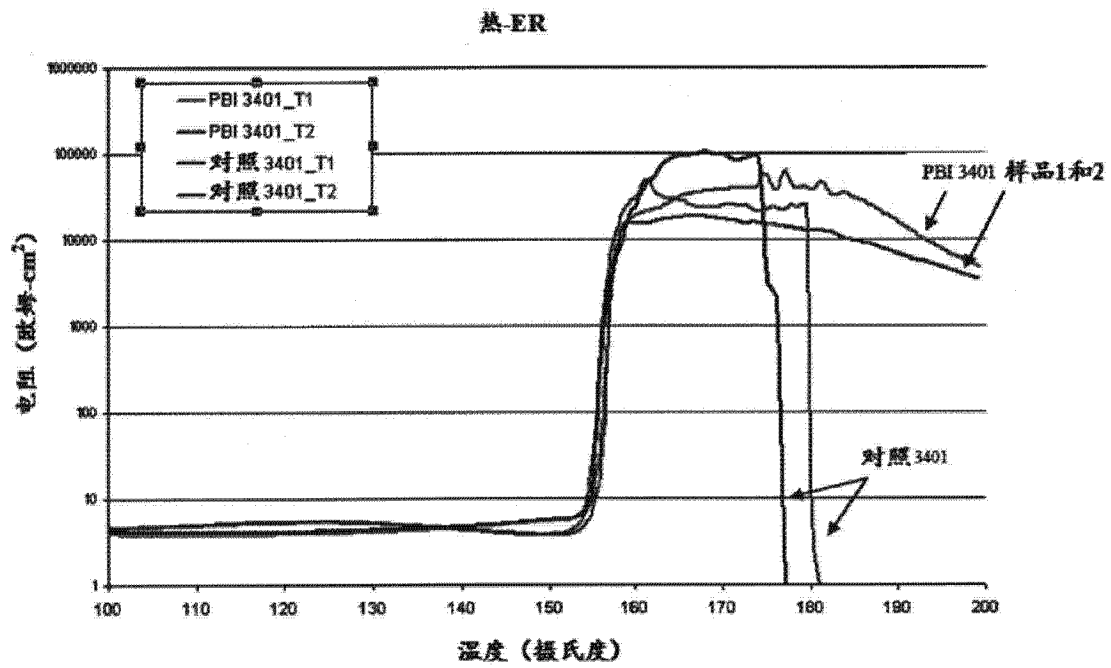


图28. 1面和2面电纺丝涂布的Celgard® 3401的热ER热谱图

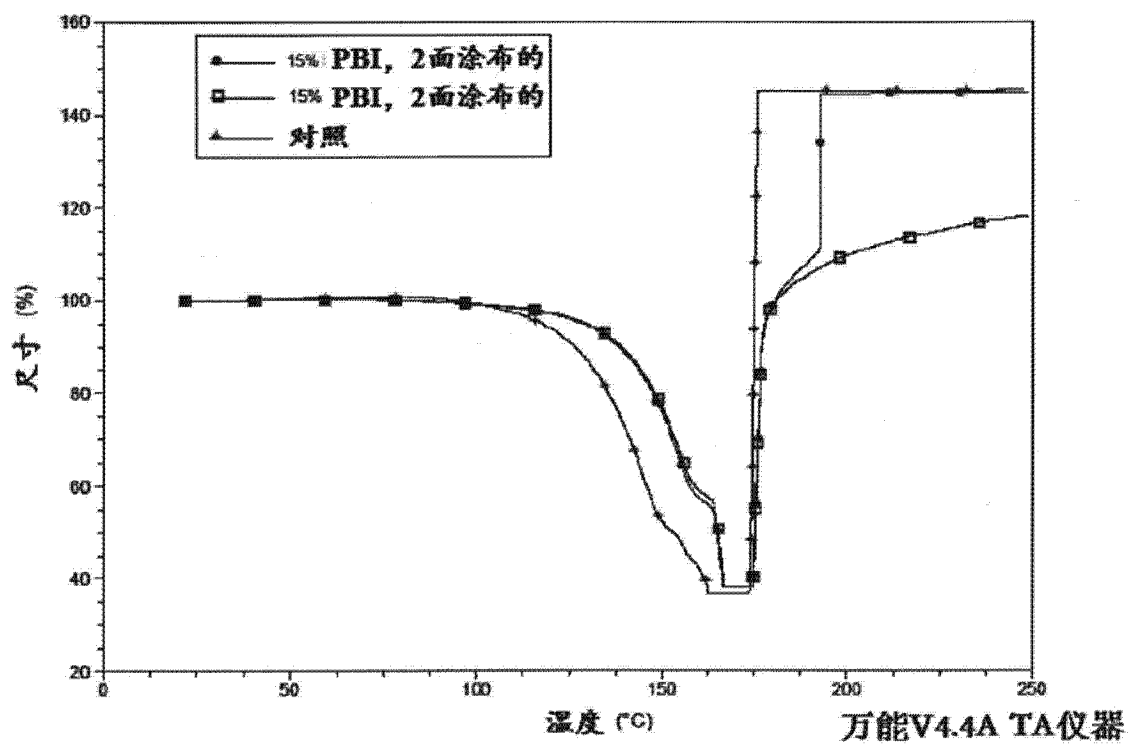


图29. 1面和2面电纺丝涂布PBI的Celgard[®] 3401的e-TMA

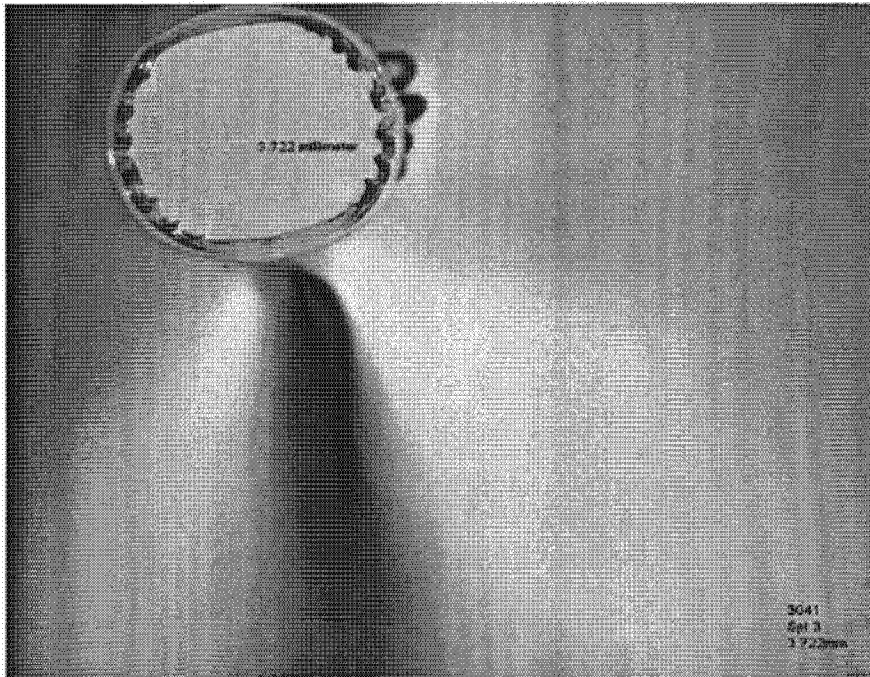


图30. 热尖端孔传播Celgard® 3401。
孔直径=3.7 mm。

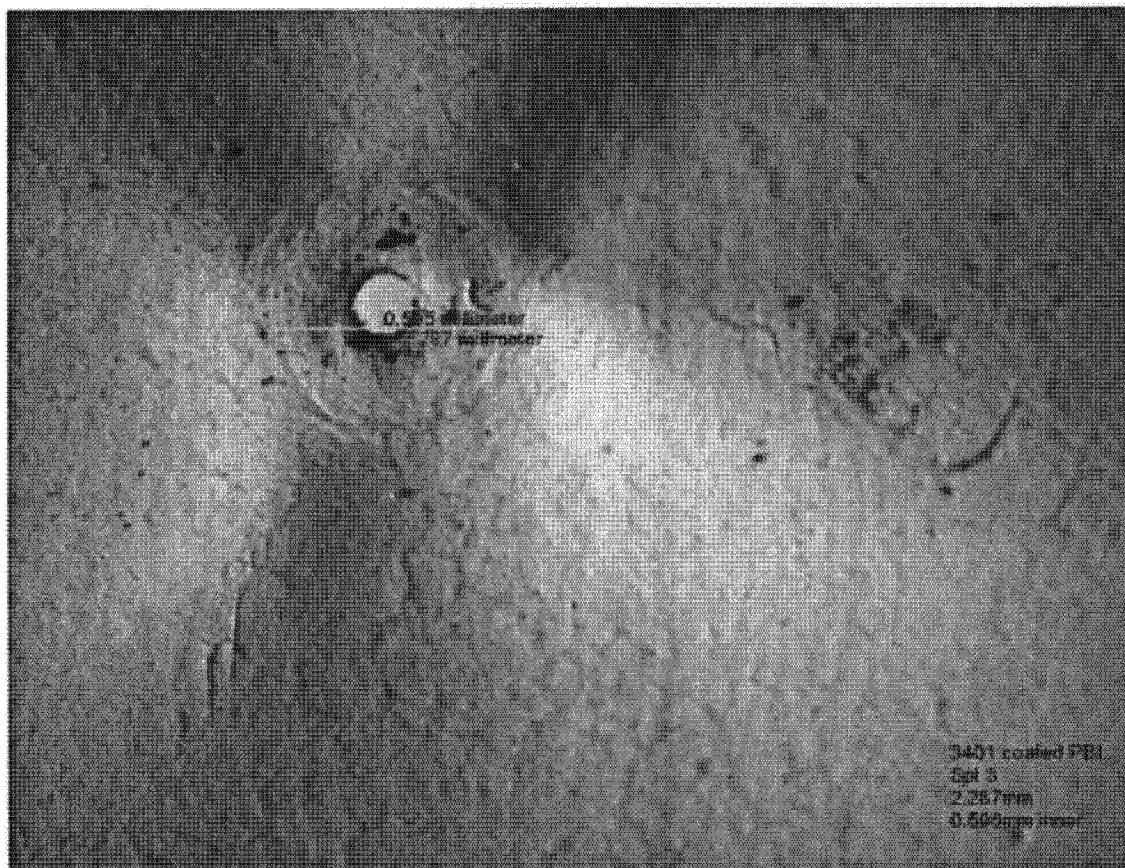


图31. 热尖端孔传播2面涂布PBI的Celgard® 3401。
孔直径=0.596 mm。