



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118633202 A

(43) 申请公布日 2024.09.10

(21) 申请号 202280065047.9

(22) 申请日 2022.09.14

(30) 优先权数据

63/245,345 2021.09.17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/043543 2022.09.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/043847 EN 2023.03.23

(71) 申请人 斯瓦蒙控股卢森堡公司

地址 卢森堡孔特恩

(72) 发明人 V·莫汀 C·贝卢阿德

A·勒诺扎希克

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司

11713

专利代理师 卓霖 许向彤

(51) Int.Cl.

H01M 50/409 (2006.01)

H01M 50/411 (2006.01)

H01M 50/44 (2006.01)

H01M 50/449 (2006.01)

H01M 50/491 (2006.01)

H01M 10/24 (2006.01)

H01M 50/446 (2006.01)

权利要求书3页 说明书9页

(54) 发明名称

多层电池隔膜

(57) 摘要

提供了电池隔膜和制造这种隔膜的方法。该隔膜可以用于各种碱性电池,例如Zn/MnO<sub>2</sub>电池等等。碱性电池隔膜包括聚乙烯醇纤维的第一层、纤维素或纤维素衍生物的第二层、和包含水溶性聚合物的第三层。该电池隔膜具有减小的孔口尺寸,以减少堵塞,同时仍保持理想的湿离子电阻、基重和吸收性能。

1. 一种碱性电池隔膜,包括:  
包含聚乙烯醇纤维的第一层;  
包含纤维素或纤维素衍生物的第二层;和  
包含水溶性聚合物的第三层。
2. 根据权利要求1所述的电池隔膜,其中,所述第三层还包含纤维素凝胶。
3. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第三层包含聚乙烯醇和微晶纤维素凝胶的混合物。
4. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第三层包含表面活性剂。
5. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第三层包括粘附至所述第二层的第一表面的涂层。
6. 根据权利要求5所述的碱性电池隔膜,其中,所述第二层包括第二表面并且所述第一层粘附至所述第二表面。
7. 根据权利要求3所述的碱性电池隔膜,其中,所述第三层的混合物包含约50%的聚乙烯醇和约50%的微晶纤维素凝胶。
8. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第三层的重量为约 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $10.0\text{g}/\text{m}^2$ 。
9. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第三层的重量为约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $7.5\text{g}/\text{m}^2$ 。
10. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第三层包含以50/50的比例混合的、约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 的聚乙烯醇和微晶纤维素凝胶。
11. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第一层包含聚乙烯醇与莱赛尔纤维、溶解浆、丝光浆或其组合中的一种的混合物。
12. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第一层包含按重量计约55%的聚乙烯醇和按重量计约45%的莱赛尔纤维。
13. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第一层包含约40%的非水溶性聚乙烯纤维和约15%的水溶性聚乙烯纤维。
14. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第一层的重量为约 $15\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $30\text{g}/\text{m}^2$ 。
15. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第二层包含纤维素纤维、纤维素纳米丝或微原纤化纤维素纤维。
16. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第二层包含莱赛尔纤维、溶解浆、丝光浆或其组合中的一种。
17. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第二层的重量为约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $15\text{g}/\text{m}^2$ 。
18. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第二层的重量为约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $10\text{g}/\text{m}^2$ 。
19. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述第二层的重量为约 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 。
20. 根据权利要求3所述的碱性电池隔膜,其中,所述隔膜的最大孔口尺寸小于约 $0.1\mu\text{m}$ 。

21. 根据权利要求1所述的碱性电池隔膜,其中,所述离子电阻小于约 $50\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 。
22. 根据权利要求3所述的碱性电池隔膜,其中,所述隔膜的最大孔口尺寸小于或等于约 $0.075\mu\text{m}$ 。
23. 根据权利要求3所述的碱性电池隔膜,其中,所述离子电阻小于或等于约 $37.5\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 。
24. 一种电池,其包括权利要求1所述的碱性电池隔膜。
25. 一种碱性电池隔膜,包括:  
包含聚乙烯醇纤维和纤维素或纤维素衍生物的至少一层;和  
粘附到所述至少一层的涂层,所述涂层包含水溶性聚合物,其中,所述隔膜具有小于约 $1.0\mu\text{m}$ 的最大孔口尺寸。
26. 根据权利要求25所述的碱性电池隔膜,其中,所述至少一层还包含莱赛尔纤维。
27. 根据权利要求25所述的碱性电池隔膜,其中,所述至少一层还包含微晶纤维素。
28. 根据权利要求25所述的碱性电池隔膜,其中,所述隔膜具有小于约 $50\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 的离子电阻。
29. 根据权利要求25所述的碱性电池隔膜,其中,所述隔膜具有小于约 $37.5\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 的离子电阻。
30. 根据权利要求25所述的碱性电池隔膜,其中,所述隔膜具有小于约 $0.55\mu\text{m}$ 的最大孔口尺寸。
31. 根据权利要求25所述的碱性电池隔膜,其中,所述涂层包含聚乙烯醇,并且所述隔膜具有小于约 $0.2\mu\text{m}$ 的最大孔口尺寸。
32. 根据权利要求31所述的碱性电池隔膜,其中,所述涂层还包含微晶纤维素,并且所述隔膜具有小于约 $0.1\mu\text{m}$ 的最大孔口尺寸。
33. 一种电池,其包括权利要求25所述的碱性电池隔膜。
34. 一种制造碱性电池隔膜的方法,所述方法包括:  
形成包含聚乙烯醇纤维的第一层;  
形成包含纤维素或纤维素衍生物的第二层;和  
用包含水溶性聚合物的第三层涂覆所述第一层或第二层中的一个。
35. 根据权利要求34所述的方法,其中,所述第一层包含聚乙烯醇与莱赛尔纤维、溶解浆、丝光浆或其组合中的一种的混合物。
36. 根据权利要求34所述的方法,还包括将莱赛尔纤维排送到所述第一层上以形成湿铺的第二层。
37. 根据权利要求34所述的方法,其中,所述第二层具有第一表面和与所述第一表面相对的第二表面,并且其中,所述涂层形成在所述第一表面上。
38. 根据权利要求34所述的方法,其中,所述第一层粘附至所述第二表面。
39. 根据权利要求34所述的方法,其中,所述第一层是湿铺的。
40. 根据权利要求34所述的方法,其中,所述第三层还包含纤维素凝胶。
41. 根据权利要求34所述的方法,其中,所述第三层包含聚乙烯醇和微晶纤维素凝胶的混合物。
42. 根据权利要求34所述的方法,其中,所述第三层包含表面活性剂。

- 
43. 根据权利要求34所述的方法,其中,所述涂层通过棒涂或压涂来施加。
44. 一种由权利要求34所述的方法形成的电池隔膜。

## 多层电池隔膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2021年9月17日提交的美国临时申请序列号63/245,345的权益,其完整公开内容通过引用以其整体并入本文。

### 技术领域

[0003] 本领域大体涉及电池隔膜和制造此类隔膜的方法,并且更具体地涉及具有减小的孔口尺寸的多层碱性电池隔膜。

### 背景技术

[0004] 用于碱性电池的隔膜纸充当电极之间的机械屏障,以防止短路,同时允许离子通过孔口中的电解质传输。隔膜应具有良好的机械完整性、化学惰性、界限清楚且一致的孔隙率和弯曲度,以便在电极之间均匀地传输离子。近年来,由纤维制成的隔膜被认为是更传统的非纤维聚烯烃基隔膜的替代品。碱性电池中使用的隔膜纸通常包含聚乙烯醇(PVA)纤维和纤维素或纤维素衍生物(例如人造丝或莱赛尔纤维)的混合物。

[0005] 在电池隔膜的制造中使用纤维提供了许多优点。除了允许不同的纤维成分之外,由纤维制成的隔膜还可以设计成不同水平的基重。低支数PVA以及人造丝纤维的出现,推动了朝向更轻材料的趋势,旨在节省电池单体中的空间,以允许更大量的活性材料并增强放电性能。与更传统的聚烯烃材料相比,在电池隔膜的制造中使用纤维还明显有助于降低成本。

[0006] 此外,由纤维制成的电池隔膜可以减小孔口尺寸,以帮助控制枝晶的生成,枝晶可能会阻碍性能,或者在某些情况下导致短路。减小的孔口尺寸还可以使电池隔膜更好地阻止电极材料的活性成分和任何导电添加剂的渗透。

[0007] 提供具有减小的孔口尺寸同时仍提供期望的湿离子电阻和吸收性能的碱性电池隔膜将是有利的。

### 发明内容

[0008] 提供了碱性电池隔膜和制造此类隔膜的方法。隔膜可以用于各种碱性电池,例如Zn/MnO<sub>2</sub>电池等等。

[0009] 一方面,一种碱性电池隔膜包括聚乙烯醇纤维的第一层、纤维素或纤维素衍生物的第二层、和包含水溶性聚合物的第三层。该电池隔膜具有减小了的孔口尺寸,以减少堵塞,同时仍保持理想的湿离子电阻、基重和吸收性能。

[0010] 在实施例中,第三层包括粘附至第二层的第一表面的涂层。第二层包括第二表面并且第一层粘附至该第二表面。优先地将涂层施加到第二层的第一表面会进一步收紧孔口尺寸,同时防止湿离子电阻呈指数增加。

[0011] 在实施例中,第三层包含聚乙烯醇、微晶纤维素、或聚乙烯醇和微晶纤维素的混合物。第三层还可包含润湿剂以改善该第三层的润湿性。

[0012] 该第三层优选具有相对低的基重,以减轻隔膜上离子电阻的增加。在实施例中,改第三层材料的范围为约 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $10\text{g}/\text{m}^2$ ,优选为约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $7.5\text{g}/\text{m}^2$ 之间的量,且更优选为约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 的量。

[0013] 在实施例中,该第三层包含聚乙烯醇和微晶纤维素凝胶的混合物。聚乙烯醇和微晶纤维素凝胶的比例可以在约70/30至约30/70之间变化,优选约50%聚乙烯醇和约50%微晶纤维素凝胶。在示例性实施例中,该第三层包含以50/50的比例混合的、约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 的聚乙烯醇和微晶纤维素凝胶。

[0014] 在实施例中,第一层包含聚乙烯醇与莱赛尔纤维、溶解浆、丝光浆或其组合中的一种的混合物。第一层可包含比例(按重量计)为至少约20%、在一些实施例中至少约30%、且在其他实施例中至少约55%的聚乙烯醇纤维。第一层还可以包括莱赛尔纤维,例如Lyocell,其比例(按重量计)为至少约25%,在一些实施例中至少约35%,并且在其他实施例中至少约45%。在一个这样的实施例中,第一层包含聚乙烯醇和莱赛尔纤维,重量比为从约50%至约75%的聚乙烯醇和约25%至约50%的莱赛尔纤维,优选按重量计约55%的聚乙烯醇和按重量计约45%的莱赛尔纤维。

[0015] 第一层可包含非水溶性聚乙烯纤维和水溶性聚乙烯纤维。在一个示例性实施例中,第一层包含约40%非水溶性聚乙烯纤维和约15%水溶性聚乙烯纤维。

[0016] 第一层的重量可为约 $10\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $40\text{g}/\text{m}^2$ ,优选约 $15\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $30\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0017] 在实施例中,第二层包含纤维素纤维、纤维素纳米丝或微原纤化纤维素纤维。在一个这样的实施例中,第二层包含莱赛尔纤维、溶解浆、丝光浆或其组合中的一种。

[0018] 第二层还优选具有相对低的基重,以减轻隔膜上离子电阻的增加。在实施例中,第二层的重量为约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $15\text{g}/\text{m}^2$ 、或约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $10\text{g}/\text{m}^2$ ,并且优选为约 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0019] 隔膜的最大孔口尺寸可以小于约 $0.55\mu\text{m}$ ,优选小于约 $0.1\mu\text{m}$ 。在一种实施例中,隔膜的最大孔口尺寸小于或等于约 $0.075\mu\text{m}$ 。

[0020] 隔膜的平均孔口尺寸可以小于约 $0.32\mu\text{m}$ ,或小于约 $0.2\mu\text{m}$ ,或小于或等于约 $0.1876\mu\text{m}$ 。

[0021] 隔膜的离子电阻小于约 $50\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 。在一个实施例中,离子电阻小于或等于约 $37.5\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 。

[0022] 另一方面,碱性电池隔膜包括包含聚乙烯醇纤维和纤维素或纤维素衍生物的至少一个层以及粘附到包含水溶性聚合物的至少一个层的涂层,其中该隔膜具有小于约1.0微米的最大孔口尺寸。

[0023] 在实施例中,该至少一层还包含莱赛尔纤维和/或微晶纤维素。

[0024] 在实施例中,隔膜具有小于约 $0.55\mu\text{m}$ 的最大孔口尺寸。在某些实施例中,涂层包含聚乙烯醇并且隔膜具有小于约 $0.2\mu\text{m}$ 的最大孔口尺寸。在其他实施例中,涂层还包含微晶纤维素,并且隔膜具有小于约 $0.1\mu\text{m}$ 、优选小于或等于约 $0.075\mu\text{m}$ 的最大孔口尺寸。

[0025] 在另一方面,一种制备碱性电池隔膜的方法包括:形成包含聚乙烯醇纤维的第一层,形成包含纤维素或纤维素衍生物的第二层,以及用包含水溶性聚合物的第三层涂覆第一层或第二层中的一个。

[0026] 可以用棒涂、幕涂、辊涂机、狭缝模头涂布机、喷涂机、具有雕刻的任意氧化辊的苯胺印刷涂布机(即,CI印刷机)等来施加该涂层。在一个示例性实施例中,利用棒涂或CI压涂

来施加该涂层。

[0027] 在实施例中,第二层具有第一表面和与第一表面相对的第二表面。涂层形成在第一表面上,并且第一层粘附到第二表面上。优先地,将涂层施加到第二层的第一表面进一步收紧孔口尺寸,同时防止湿离子电阻呈指数增加。

[0028] 在实施例中,第三层或涂层进一步包含纤维素凝胶。在一个这样的实施例中,第三层包含聚乙烯醇和微晶纤维素凝胶的混合物。

[0029] 在实施例中,第一层是湿法纸材料。该第一层可包含聚乙烯醇与莱赛尔纤维、溶解浆、丝光浆或其组合中的一种的混合物。聚乙烯醇可以是非水溶性的、水溶性的或其组合。

[0030] 该方法可包括分别混合和分散莱赛尔纤维和聚乙烯醇纤维,且然后将分散的纤维混合在一起。可以从混合纤维排送水,并且可以将纤维湿铺到环形线上。可以对该连续的湿片进行压制、干燥并用润湿剂浸渍,以进一步改善隔膜关于电解质的润湿性。

[0031] 第二层可包含纤维素纤维、纤维素纳米丝或微原纤化纤维素纤维。在一个这样的实施例中,第二层包含莱赛尔纤维、溶解浆、丝光浆或其组合中的一种。在实施例中,该方法还包括将莱赛尔纤维排送到第一层上以形成湿铺的第二层。湿铺工艺可以是成网造纸工艺、与排送箱相结合的狭缝模头工艺等。该第一层和第二层可以用润湿剂浸渍。

[0032] 在本文中,对本公开的各种实施例所满足的期望目的的叙述并不是暗示或建议这些目的中的任何或全部目的(单独地或共同地)作为必要特征存在于本公开的最一般的实施例中,或者在其任何更具体的实施例中。

### 具体实施方式

[0033] 除非另有说明,无论是否声明“约”或“大约”等词语,任何数量值都是近似值。本文描述的材料、方法和实施例仅是说明性的而非旨在限制。任何分子量(molecular weight)或分子质量(molecular mass)值都是近似值并且仅用于描述而提供。

[0034] 本文公开了碱性电池隔膜并提供了制造此类隔膜的方法。电池隔膜具有减小的孔口尺寸以减少堵塞,同时仍保持理想的湿离子电阻、基重和吸收性能。隔膜可以用于各种碱性电池,例如Zn/MnO<sub>2</sub>电池等。

[0035] 本文公开的一种此类多层碱性电池隔膜包括由聚乙烯醇纤维和莱赛尔纤维的混合物制成的第一层;包含纤维素或纤维素衍生物的第二层;以及包含聚乙烯醇、微晶纤维素或它们的组合的第三涂层。隔膜具有受控的孔口尺寸,即孔口尺寸可以是预定的或预选的。隔膜可以用于各种碱性电池,例如Zn/MnO<sub>2</sub>电池等。

[0036] 第一层由聚乙烯醇纤维和莱赛尔纤维的混合物制成。第一层可包含比例(按重量计)为至少约20%、在一些实施例中至少约30%、且在其他实施例中至少约55%的聚乙烯醇纤维。第一层还可以包括莱赛尔纤维,例如Lyocell,其比例(按重量计)为至少约25%,在一些实施例中至少约35%,并且在其他实施例中至少约45%。在实施例中,第一层可包括最多55%的聚乙烯醇纤维和最多45%的莱赛尔纤维,例如Lyocell。在实施例中,高度原纤化的莱赛尔纤维可以被高度精炼的溶解浆或丝光浆、或这些浆与莱赛尔纤维的混合物替代。

[0037] 用于电池隔膜第二层的纤维素和纤维素衍生物可以包括但不限于天然纤维素(木纤维和纸浆、棉、大麻等)和再生纤维素(例如人造丝和Lyocell纤维)。在实施例中,第二层的纤维可以是纳米丝或微原纤化纤维素纤维。在实施例中,第二层的纤维可以用高度精炼

的溶解浆或丝光浆替代或者混合有高度精炼的溶解浆或丝光浆,或者是这些浆与纤维素纤维的混合物。第二层材料可以以约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $15\text{g}/\text{m}^2$ 之间的量存在,优选以约 $2.5$ 至约 $10\text{g}/\text{m}^2$ 范围的量存在,并且在又一实施例中,以约 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的量存在。

[0038] 第三涂层可包括聚乙烯醇、微晶纤维素、或聚乙烯醇和微晶纤维素的混合物。在实施例中,第三层还可包含润湿剂以改善第三层的润湿性。在实施例中,第三层材料的范围为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 至 $10\text{g}/\text{m}^2$ ,优选量为 $2.5$ 至 $7.5\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选量为约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0039] 在实施例中,根据本公开的三层电池隔膜可具有第一层、第二层和第三涂层,该第一层包括聚乙烯醇纤维和莱赛尔纤维的混合物,其基重为 $20\text{g}/\text{m}^2$ ,含有45%的高度原纤化的莱赛尔纤维、40%的非水溶性聚乙烯醇纤维和15%的水溶性聚乙烯醇纤维,第二层包含 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的Lyocell,第三涂层包含在约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 和 $7.5\text{g}/\text{m}^2$ 之间的、50/50比例的高分子量聚乙烯醇树脂和微晶纤维素凝胶的混合物。

[0040] 一般而言,制造隔膜的方法包括通过高度原纤化纤维素衍生物(例如莱赛尔纤维,以及可选地,纤维素)形成第一层的第一步。纤维素原纤化可以使用机械精炼机来实现,例如单盘精炼机、双盘精炼机、锥形精炼机、旋转圆筒精炼机或用于机械研磨或加工纤维素或纤维素衍生物以生产单纤维和更小的纤维状元素的其他类型的精炼机。该过程的进料可以是预先处理的形成为浆的纤维素材料(例如木片、一年生植物等)。为了生产用作进料的浆而对纤维素材料进行的先前处理可以是以下处理的结果:化学消化(例如硫酸盐蒸煮、亚硫酸盐蒸煮、苏打蒸煮等)、机械精炼、化学消化和精炼的组合或其他已知过程。

[0041] 原纤化可以有不同的持续时间和能量水平,例如125分钟至200分钟,总能量为185KW至200KW,对应于 $0.65$ 至 $0.75\text{J}/\text{m}$ 的比边缘负荷(Specific Edge Loading, SEL)。原纤化过程在 $30\text{g}/\text{l}$ 纤维悬浮液上进行。一般来说,原纤化是以低能量在长时间段上发生的,目标是向纤维素引入一定量的能量,例如1200至1500KWH/T的总能量(比能量(specific energy)为700至1150kWh/T),以达到140与100加拿大标准游离度(CSF)范围中并且甚至至37与25CSF之间的原纤化水平。所得原纤化纤维通常具有16-20微米的宽度和1000至1150微米的长度。在原纤化过程中,为了避免纤维断裂,与较高的能量相比,优选较长的持续时间。

[0042] 一旦执行并控制了原纤化过程,就用冷水稀释纤维素和/或纤维素衍生物,以将温度冷却至 $40^\circ\text{C}$ 以下,以期在碎浆机中添加水溶性纤维和主题PVA纤维两者。两种类型的PVA纤维通常具有2至4毫米的切割长度。当使用较细的纤维(例如,较低旦尼尔(d)或dTex)时,需要较短长度的纤维以避免意外的纤维缠结。

[0043] 合适的第一层和制造第一层的方法的更完整的描述可以在公开W02019/064205中找到,其完整公开内容出于所有目的通过引用以其整体并入本文。

[0044] 然后,由分散在水中的短切莱赛尔纤维制成第二层,并使用所需的浆精炼机(例如Hollander打浆机、山谷打浆机、单盘或多盘精炼机、多盘精炼机、锥形精炼机或PFI磨浆机)通过浆精炼阶段对该第二层进行加工。莱赛尔纤维经过精炼,直至它们达到所需的游离度指数(以 $^\circ\text{SR}/\text{CSF}$ 表述)和所需的纤维尺寸(长度和厚度)。理想情况下, $^\circ\text{SR}$ 指数应高于 $85^\circ\text{SR}$ ,优选高于 $90^\circ\text{SR}$ 。这种所需的精炼强度允许收紧第二层的纤维的孔口尺寸,同时根据需要每平方米使用尽可能少的浆。第二层材料可以以约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $15\text{g}/\text{m}^2$ 之间的量存在,优选以约 $2.5$ 至约 $10\text{g}/\text{m}^2$ 范围的量存在,并且在又一实施例中,以约 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的量存在。

[0045] 一旦在混合池中均匀、彻底地分散,PVA纤维和莱赛尔纤维的第一层就通过倾斜的

造纸机进行加工,在该造纸机上排送水,同时纤维湿铺在环形线上。然后,第二层在其自己的环形线上单独地排送。当完全排送后,这两层合并形成连续的湿片。湿铺工艺可以使用造纸工艺,或者与排送箱相结合的狭缝模头工艺。然后可以拾取连续的湿片并将其干燥。然后可以使用施胶压榨机将所得纸材料用含有润湿剂的溶液浸渍,以进一步改善隔膜的润湿性。然后可以进行最后一轮干燥以允许在连续片材被卷绕在芯上时收集连续片材。

[0046] 在实施例中,可以替代地在同一环形线上同时排送第一层和第二层。该过程以在环形线上排送第一层开始,然后继续在仍湿的第一层和环形线两者上排送第二层。湿铺工艺可以使用造纸工艺,或者与排送箱相结合的狭缝模头工艺。接下来,通过如上所述的干燥、如上所述的浸渍、以及最后的最终一轮干燥以卷绕并收集在芯上来处理连续双层片材。

[0047] 第三层是通过将水溶性聚合物(例如聚乙烯醇树脂、羧甲基纤维素、淀粉、藻酸盐)和微晶纤维素分散体混合以产生聚乙烯醇和微晶纤维素凝胶的混合物而产生的。随后可以将表面活性剂或润湿剂添加到混合物中以改善第三层的润湿性。第三层材料可以在 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 和 $10\text{g}/\text{m}^2$ 之间的量存在,在一些实施例中,以在 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 和 $7.5\text{g}/\text{m}^2$ 之间的量存在,在又一个实施例中,以 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 的量存在。

[0048] 该第三层用于涂覆双层隔膜的单侧,优选第二层的顶部,以进一步收紧孔口尺寸,同时保持湿离子电阻不增加至不期望的范围。用于施加涂层的涂布技术可以是棒涂、幕涂、辊涂机、狭缝模涂机、喷涂机或具有雕刻的任意氧化辊的苯胺印刷机。

[0049] 然后使用任何合适的干燥方法干燥该第三层,例如经由红外干燥器或空气加热炉的非接触式干燥。

[0050] 目前描述的三层电池隔膜的孔口尺寸小于约 $0.075\mu\text{m}$ 。尽管具有减小的孔口尺寸,本公开的三层电池隔膜还具有低于 $50\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 的离子电阻,保持电解质吸收高于 $125\text{g}/\text{m}^2$ 。根据本发明的三层电池隔膜的基重不大于 $30\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0051] 实例

[0052] 以下示例性碱性电池隔膜的非限制性实施例是根据上述方法制造的,其中,适当时,省略了步骤。

[0053] 实例1

[0054] 制备三层电池隔膜,其具有基重为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 的第一湿铺层,第一层包含45%的高度原纤化的莱赛尔纤维、40%的非水溶性聚乙烯醇纤维和15%的水溶性聚乙烯醇纤维。第二层包含精炼至 $94^\circ\text{SR}$ 的 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的Lyocell纤维,且第三涂层包含 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 的、以50/50比例混合的高分子量聚乙烯醇树脂和微晶纤维素凝胶。测量总基重、最大孔口尺寸、离子电阻和其他特性,并示于下表1中。

[0055] 实例2

[0056] 制备三层电池隔膜,其具有基重为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 的第一湿铺层,第一层包含45%的高度原纤化的莱赛尔纤维、40%的非水溶性聚乙烯醇纤维和15%的水溶性聚乙烯醇纤维。第二层包含精炼至 $94^\circ\text{SR}$ 的 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的Lyocell纤维,且第三涂层包含 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 的、以50/50比例混合的高分子量聚乙烯醇树脂和微晶纤维素凝胶。测量总基重、最大孔口尺寸、离子电阻和其他特性,并示于下表1中。

[0057] 实例3

[0058] 制备双层电池隔膜,其具有基重为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 的第一湿铺层,该第一层包含45%的高

度原纤化的莱赛尔纤维、40%的非水溶性聚乙烯醇纤维和15%的水溶性聚乙烯醇纤维。第二层包含精炼至94°SR的、5g/m<sup>2</sup>的Lyocell纤维。不添加涂层。测量总基重、最大孔口尺寸、离子电阻和其他特性,并示于下表1中。

[0059] 实例4

[0060] 制备三层电池隔膜,其具有基重为20g/m<sup>2</sup>的第一湿铺层,第一层包含45%的高度原纤化的Lyocell纤维、40%的非水溶性聚乙烯醇纤维和15%的水可溶性聚乙烯醇纤维。第二层包含精炼(PFI实验室精炼机)至94°SR的5g/m<sup>2</sup>的Lyocell纤维,第三涂层包含2.5g/m<sup>2</sup>的微晶纤维素凝胶。测量总基重、最大孔口尺寸、离子电阻和其他特性,并示于下表1中。

[0061] 实例5

[0062] 制备三层电池隔膜,其具有基重为20g/m<sup>2</sup>的第一湿铺层,第一层包含45%的高度原纤化的Lyocell纤维、40%的非水溶性聚乙烯醇纤维和15%的水可溶性聚乙烯醇纤维。第二层包含精炼至94°SR(PFI实验室精炼机)的、5g/m<sup>2</sup>的Lyocell纤维,第三涂层包含2.5g/m<sup>2</sup>的高分子量聚乙烯醇树脂。测量总基重、最大孔口尺寸、离子电阻和其他特性,并示于下表1中。

[0063] 表1

[0064]

#	层1	层2	层3	基重- g/m <sup>2</sup>	平均 孔口 尺寸- μm	最大 孔口 尺寸- μm	电阻 - mΩ/c m <sup>2</sup>	KOH 吸收- g/m <sup>2</sup>	KOH 吸收- %
实例1	55%PVA纤维; 和45% 原纤化的 莱赛尔 纤维	5g/m <sup>2</sup> L YOCEL L, °SR94	混合 50/50高 分子量 PVA树脂 /微晶纤 维素凝胶 2.5g/m <sup>2</sup>	27.39	-	0.0750	28.38	138.4	505.3
实例2	55%PVA纤维; 和45% 原纤化的 莱赛尔 纤维	5g/m <sup>2</sup> L YOCEL L, °SR94	混合 50/50高 分子量 PVA树脂 /微晶纤 维素凝胶 5.0g/m <sup>2</sup>	30.76	-	0.0720	37.50	139.1	452.2
实例3	55%PVA纤维; 和45% 原纤化的 莱赛尔 纤维	5g/m <sup>2</sup> L YOCEL L, °SR94	无	25.1	0.3246	1.4330	21.53	134.0	533.9
实例4	55%PVA纤维; 和45% 原纤化的 莱赛尔 纤维	5g/m <sup>2</sup> L YOCEL L, °SR94	微晶纤 维素凝胶 2.5g/m <sup>2</sup>	28.29	0.0055	0.5480	27.11	139.3	492.4
实例5	55%PVA纤维; 和45% 原纤化的 莱赛尔 纤维	5g/m <sup>2</sup> L YOCEL L, °SR94	高分子 量PVA 树脂 2.5g/m <sup>2</sup>	27.82	0.1876	0.1980	33.95	133.7	480.6

[0065] 如表1中所示,具有非混合涂层的实例3的双层碱性电池隔膜以及实例4和5的三层电池隔膜导致不太理想的最大孔口尺寸和电阻值。然而,具有混合涂层的实例2的三层电池隔膜产生具有低于0.1μm的更理想的最大孔口尺寸以及理想的电阻的隔膜。实例1中使用的材料的量提供了进一步更理想的结果,原因在于湿离子电阻值甚至低于实例2的隔膜。

[0066] 尽管本文已根据本发明的某些优选实施例详细描述了本发明,但本领域技术人员可在其中进行许多修改和改变。因此,前述公开不应被解释为限制,而应被解释为包括前述的明显变化并且仅由所附权利要求的精神和范围来限制。

[0067] 例如,在第一方面,第一实施例是一种碱性电池隔膜,其包括包含聚乙烯醇纤维的第一层、包含纤维素或纤维素衍生物的第二层以及包含水溶性聚合物的第三层。

[0068] 第二实施例是第一实施例,其中,第三层还包含纤维素凝胶。

[0069] 第三实施例是前两个实施例的任意组合,其中,第三层包含聚乙烯醇和微晶纤维素凝胶的混合物。

[0070] 第四实施例是前3个实施例的任意组合,其中,第三层包含表面活性剂。

[0071] 第五实施例是前5个实施例的任意组合,其中,第三层包括粘附至第二层的第一表面的涂层。

[0072] 第六实施例是前5个实施例的任意组合,其中,第二层包括第二表面并且第一层粘附至第二表面。

[0073] 第七实施例是前6个实施例的任意组合,其中,第三层的混合物包含约50%聚乙烯醇和约50%微晶纤维素凝胶。

[0074] 第八实施例是前7个实施例的任意组合,其中,第三层的重量为约 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $10.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0075] 第九实施例是前8个实施例的任意组合,其中,第三层的重量为约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $7.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0076] 第十实施例是前9个实施例的任意组合,其中,第三层包含以50/50的比例混合的、约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 的聚乙烯醇和微晶纤维素凝胶。

[0077] 第十一实施例是前10个实施例的任意组合,其中,第一层包含聚乙烯醇与莱赛尔纤维、溶解浆、丝光浆或其组合中的一种的混合物。

[0078] 第十二实施例是前11个实施例的任意组合,其中,第一层包含按重量计约55%的聚乙烯醇和按重量计约45%的莱赛尔纤维。

[0079] 第十三实施例是前12个实施例的任意组合,其中,第一层包含约40%非水溶性聚乙烯纤维和约15%水溶性聚乙烯纤维。

[0080] 第十四实施例是前13个实施例的任意组合,其中,第一层的重量为约 $15\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $30\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0081] 第十五实施例是前14个实施例的任意组合,其中,第二层包含纤维素纤维、纤维素纳米丝或微原纤化纤维素纤维。

[0082] 第十六实施例是前15个实施例的任意组合,其中,第二层包含莱赛尔纤维、溶解浆、丝光浆或其组合中的一种。

[0083] 第十六实施例是前15个实施例的任意组合,其中,第二层的重量为约 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $15\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0084] 第十七实施例是前16个实施例的任意组合,其中,第二层的重量为约 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 至约 $10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0085] 第十八实施例是前17个实施例的任意组合,其中,第二层的重量约为 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0086] 第十九实施例是前18个实施例的任意组合,其中,隔膜的最大孔口尺寸小于约 $0.1\mu\text{m}$ 。

[0087] 第二十实施例是前19个实施例的任意组合,其中,离子电阻小于约 $50\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 。

[0088] 第二十一实施例是前20个实施例的任意组合,其中,隔膜的最大孔口尺寸小于或等于约 $0.075\mu\text{m}$ 。

[0089] 第二十二实施例是前21个实施例的任意组合,其中,离子电阻小于或等于约 $37.5\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 。

[0090] 第二十三实施例是一种包括前22个实施例的任意组合的电池。

[0091] 在另一个方面,第一实施例是一种碱性电池隔膜,其包括包含聚乙烯醇纤维和纤维素或纤维素衍生物的至少一个层以及粘附到该至少一个层的包含水溶性聚合物的涂层,

其中,该隔膜具有小于约 $1.0\mu\text{m}$ 的最大孔口尺寸。

[0092] 第二实施例是第一实施例,其中,该至少一个层还包含莱赛尔纤维。

[0093] 第三实施例是前2个实施例的任意组合,其中,该至少一个层还包含微晶纤维素。

[0094] 第四实施例是前3个实施例的任意组合,其中,隔膜具有小于约 $50\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 的离子电阻。

[0095] 第五实施例是前4个实施例的任意组合,其中,该隔膜具有小于约 $37.5\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ 的离子电阻。

[0096] 第六实施例是前5个实施例的任意组合,其中,该隔膜具有小于约 $0.55\mu\text{m}$ 的最大孔口尺寸。

[0097] 第七实施例是前6个实施例的任意组合,其中,该涂层包含聚乙烯醇,并且该隔膜具有小于约 $0.2\mu\text{m}$ 的最大孔口尺寸。

[0098] 第八实施例是前7个实施例的任意组合,其中,该涂层还包含微晶纤维素,并且隔膜具有小于约 $0.1\mu\text{m}$ 的最大孔口尺寸。

[0099] 第九实施例是一种包括前8个实施例的任意组合的电池。

[0100] 在第三方面,第一实施例是一种制造碱性电池隔膜的方法。该方法包括:形成包含聚乙烯醇纤维的第一层、形成包含纤维素或纤维素衍生物的第二层、以及用包含水溶性聚合物的第三层涂覆该第一层或第二层中的一个。

[0101] 第二实施例是第一实施例,其中,第一层包含聚乙烯醇与莱赛尔纤维、溶解浆、丝光浆或其组合中的一种的混合物。

[0102] 第三实施例是前两个实施例的任意组合,还包括将莱赛尔纤维排送到第一层上以形成湿铺的第二层。

[0103] 第四实施例是前三个实施例的任意组合,其中,第二层具有第一表面和与第一表面相对的第二表面,并且其中,涂层形成在第一表面上。

[0104] 第五实施例是前四个实施例的任意组合,其中,第一层粘附于第二表面。

[0105] 第六实施例是前五个实施例的任意组合,其中,第一层是湿铺的。

[0106] 第七实施例是前六实施例的任意组合,其中,第三层还包含纤维素凝胶。

[0107] 第八实施例是前七个实施例的任意组合,其中,第三层包含聚乙烯醇和微晶纤维素凝胶的混合物。

[0108] 第九实施例是前八个实施例的任意组合,其中,第三层包含表面活性剂。

[0109] 第十实施例是前九个实施例的任意组合,其中,涂层通过棒涂或压涂施加。

[0110] 第十一实施例是一种由前十个实施例的任意组合形成的电池隔膜。