



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110591131 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 24

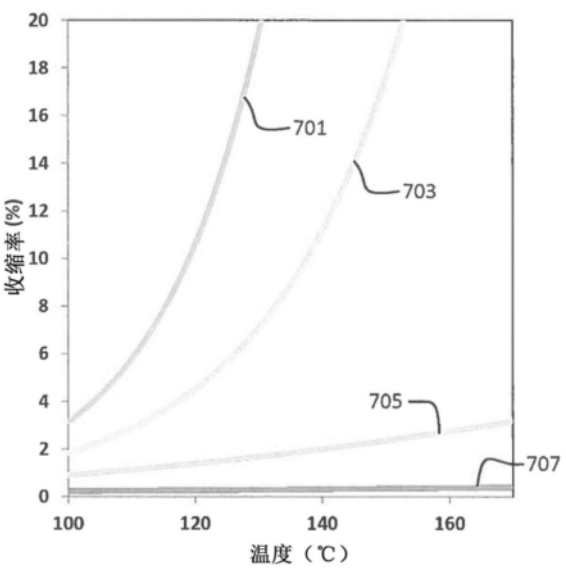
(21) 申请号 201910729814.1
(22) 申请日 2014.04.29
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110591131 A
(43) 申请公布日 2019.12.20
(30) 优先权数据
 61/817,119 2013.04.29 US
(62) 分案原申请数据
 201480026808.5 2014.04.29
(73) 专利权人 奥普图多特公司
 地址 美国马萨诸塞州
(72) 发明人 大卫·W·阿维森
 莎瑞安斯·金裕
 钱德拉坎特·C·帕特尔
 小查尔斯·R·科莫
 塞缪尔·利姆
(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
 务所(普通合伙) 11413
 专利代理师 钱云云 刘继富

(51) Int.Cl.
 C08J 5/22 (2006.01)
 C08K 3/22 (2006.01)
 C08K 3/36 (2006.01)
 C08L 27/16 (2006.01)
 C08L 29/10 (2006.01)
 C08L 75/04 (2006.01)
 C08L 33/04 (2006.01)
 C08L 1/02 (2006.01)
 C08L 25/10 (2006.01)
 C08L 7/00 (2006.01)
 C08L 5/08 (2006.01)
 C08L 9/02 (2006.01)
 C08L 83/04 (2006.01)
 C08L 85/02 (2006.01)
 H01M 50/446 (2021.01)
 H01M 50/434 (2021.01)
 H01M 50/414 (2021.01) (续)
(56) 对比文件
 CN 102769116 A, 2012.11.07 (续)
 审查员 白雪

权利要求书1页 说明书9页 附图8页

(54) 发明名称
 具有增加的热导率的纳米多孔复合分隔物

(57) 摘要
 公开了用于电池和电容器的纳米多孔复合分隔物,所述纳米多孔复合分隔物包括纳米多孔无机材料和有机聚合物材料。无机材料可以包括 Al₂O₃、AlO(OH) 或勃姆石、AlN、BN、SiN、ZnO、ZrO₂、SiO₂或其组合。纳米多孔复合分隔物可以具有 35%至50%或40%至45%的孔隙率。纳米多孔复合分隔物的平均孔隙尺寸可以是10nm至50nm。分隔物可以通过用包含无机材料、有机材料和溶剂的分散体涂覆基材来形成。干燥后,可以将涂层从基材移出,从而形成纳米多孔复合分隔物。纳米多孔复合分隔物可以在高于200℃的温度下提供导热性和尺寸稳定性。



[转续页]

CN 110591131 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

CN 101796668 A,2010.08.04

H01M 50/449 (2021.01)

CN 102640329 A,2012.08.15

H01M 10/052 (2010.01)

CN 102437302 A,2012.05.02

(56) 对比文件

CN 102242464 A,2011.11.16

CN 102959765 A,2013.03.06

US 2007009803 A1,2007.01.11

1. 一种柔性多孔电池分隔物,其包含:
聚合物黏合剂,其中所述聚合物黏合剂由聚偏二氟乙烯(PVdF)或其共聚物组成;
第一组无机颗粒,其包含具有第一颗粒尺寸的勃姆石颗粒;
第二组无机颗粒,其选自二氧化硅、氧化锆和具有不同于第一颗粒尺寸的第二颗粒尺寸
的勃姆石颗粒;
其中,第一组无机颗粒和第二组无机颗粒分散在所述聚合物黏合剂中;
其中,所述柔性多孔电池分隔物包括:
35%至50%的孔隙率;
10nm至90nm的平均孔隙尺寸;和
在暴露于200℃的温度至少1小时的情况下表现出小于1%的收缩率。
2. 根据权利要求1所述的柔性多孔电池分隔物,其中所述柔性多孔电池分隔物不包含
其他聚合分隔物层。
3. 根据权利要求1所述的柔性多孔电池分隔物,其中所述聚合物黏合剂是聚偏二氟乙
烯(PVdF)。
4. 根据权利要求1所述的柔性多孔电池分隔物,其中所述柔性多孔电池分隔物在暴露
于220℃的温度一小时的情况下表现出小于1%的收缩率。
5. 根据权利要求1所述的柔性多孔电池分隔物,其中当通过ASTM E1461方法测量时,所
述柔性多孔电池分隔物在50℃下的热导率高于在25℃下的热导率。
6. 根据权利要求1所述的柔性多孔电池分隔物,其中第一组的颗粒和第二组的颗粒在
两个粒度分布的众数附近分组。
7. 根据权利要求1所述的柔性多孔电池分隔物,其中第一组的颗粒包含集中在100nm的
众数分布。
8. 根据权利要求1所述的柔性多孔电池分隔物,其中所述聚合物黏合剂包含共聚单体。
9. 根据权利要求1所述的柔性多孔电池分隔物,其中所述第一组无机颗粒和所述第二
组无机颗粒共同包含至少90重量%的勃姆石。
10. 根据权利要求1所述的柔性多孔电池分隔物,其中所述第一组无机颗粒和所述第二
组无机颗粒共同包含至少95重量%的勃姆石。
11. 根据权利要求2所述的柔性多孔电池分隔物,其中当通过ASTM E1461方法测量时,
所述柔性多孔电池分隔物的热导率是相似厚度的聚烯烃分隔物的热导率的多于四倍。
12. 一种电化学电池,其包括:
阳极;
阴极;
包括锂盐的电解质;和
权利要求1至11中任一项所限定的柔性多孔电池分隔物。

具有增加的热导率的纳米多孔复合分隔物

[0001] 本申请是申请日为2014年4月29日、申请号为201480026808.5、发明名称为“具有增加的热导率的纳米多孔复合分隔物”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开一般涉及多孔膜的领域并涉及产生电流的电池以及用于在产生电流的电池中使用的分隔物。更具体地,本公开涉及包含无机氧化物或其他无机材料的多孔分隔物膜,其中所述膜与由聚烯烃材料构成的多孔分隔物膜相比具有增加的热导率。另外,本公开涉及产生电流的电池如锂离子电池以及电容器,其包括这种具有增加的热导率的多孔分隔物。

背景技术

[0003] 锂电池,包括可再充电锂离子电池或二次锂离子电池、非可再充电锂电池或一次锂电池、以及其他类型例如锂-硫电池,通常通过交错设置塑料分隔物、两侧均涂覆有阴极层的金属基材、另一塑料分隔物以及两侧均涂覆有阳极层的另一金属基材制成。为了保持这些材料的条带的对齐和为了其他质量原因,此交错设置通常在复杂且昂贵的自动装置上进行。另外,为了得到足够的机械强度和完整性,分隔物和金属基材是较厚的,例如厚度为10 μ m或更大。例如,用于阳极涂层的铜金属基材的典型厚度为10 μ m,用于阴极涂层的铝金属基材的典型厚度为12 μ m,塑料分隔物一般具有12 μ m至20 μ m的厚度。这些厚的分隔物和金属基材不具有电化学活性,并因此降低锂电池电极中电活性材料的体积。这限制了锂电池的能量密度和功率密度。

发明内容

[0004] 本公开的一个方面涉及包含陶瓷颗粒和聚合物黏合剂的电池组用多孔分隔物,其中,所述多孔分隔物具有35%至50%的孔隙率和10nm至50nm的平均孔隙尺寸。在一些情况下,陶瓷颗粒选自无机氧化物颗粒和无机氮化物颗粒。在一些情况下,多孔分隔物在暴露于200 $^{\circ}$ C的温度至少一小时的情况下表现出小于1%的收缩率。在一些情况下,陶瓷颗粒包括Al₂O₃、AlO(OH)或勃姆石、AlN、BN、SiN、ZnO、ZrO₂、SiO₂及其组合中的至少一种。在一些情况下,陶瓷颗粒包含65%至95%的勃姆石和余量的BN。在一些情况下,陶瓷颗粒包含65%至95%的勃姆石和余量的AlN。在一些情况下,平均孔隙尺寸是10nm至90nm。在一些情况下,少于1%的孔具有在10nm至90nm之外的尺寸。在一些情况下,孔隙率是35%至50%。在一些情况下,聚合物黏合剂包括选自以下的聚合物:聚偏二氟乙烯(PVdF)及其共聚物、聚乙烯醚、聚氨酯、丙烯酸树脂、纤维素材料、苯乙烯-丁二烯共聚物、天然橡胶、壳聚糖、丁腈橡胶、硅弹性体、PEO或PEO共聚物、聚磷腈及其组合。在一些情况下,多孔分隔物具有当温度从25 $^{\circ}$ C升高到50 $^{\circ}$ C时增加的热导率,所述热导率用ASTM E1461和ASTM 1530之一测量。在一些情况下,分隔物具有孔体积,并且超过90%的孔体积包括孔径小于100nm的孔。

[0005] 本公开的另一方面涉及电化学电池,其包括阳极、阴极、包括锂盐的无机电解质、

和包括有机聚合物和陶瓷材料的多孔分隔物层,其中,所述多孔分隔物层具有35%至50%的孔隙率和10nm至90nm的平均孔隙尺寸,并且在暴露于200℃的温度至少一小时的情况下表现出小于1%的收缩率。在一些情况下,无机陶瓷颗粒选自无机氧化物颗粒和无机氮化物颗粒。在一些情况下,无机陶瓷颗粒包括 Al_2O_3 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 或勃姆石、 AlN 、 BN 、 SiN 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 及其组合;有机聚合物包括PVdF及其共聚物、聚乙烯醚、聚氨酯、丙烯酸树脂、纤维素材料、苯乙烯-丁二烯共聚物、天然橡胶、壳聚糖、丁腈橡胶、硅弹性体、PEO或PEO共聚物、聚磷腈及其组合。在一些情况下,平均孔隙尺寸是25nm至35nm。在一些情况下,孔隙率是40%至45%。

[0006] 本公开的另一方面涉及制造柔性多孔复合分隔物的方法。所述方法包括:配制分散体,其中分散体包含有机聚合物材料、无机陶瓷材料和溶剂;将所述分散体施用至基材以形成涂层;干燥并固化涂层;和从基材移出涂层以形成柔性多孔复合分隔物,其中,多孔分隔物具有35%至50%的孔隙率和10nm至50nm的平均孔隙尺寸,并且在暴露于200℃的温度至少一小时的情况下表现出小于1%的收缩率。在一些情况下,平均孔隙尺寸是20nm至40nm,所述多孔复合分隔物的孔隙率是40%至45%。在一些情况下,无机陶瓷材料包括勃姆石、 BN 和 AlN 中的至少一种。

[0007] 本公开的另一方面涉及使热量穿过电池传递的方法,其包括升高锂离子电池中电极的温度,使热量从所述电极穿过分隔物传递至第二电极,分隔物包括多孔陶瓷颗粒和聚合物,其中,所述分隔物具有35%至50%的孔隙率和10nm至50nm的平均孔隙尺寸。在一些情况下,平均孔隙尺寸是20nm至40nm。在一些情况下,分隔物具有多个孔,并且所述孔中的每一个都具有10nm至50nm的直径。在一些情况下,分隔物具有多个孔,并且所述孔均不具有大于100nm的直径。在一些情况下,分隔物具有40%至45%的孔隙率。在一些情况下,分隔物在暴露于200℃的温度至少一小时的情况下表现出小于1%的收缩率。

[0008] 本公开的另一方面涉及柔性复合陶瓷分隔物,其包括聚合物;均匀地分散在所述聚合物中的第一无机颗粒材料;均匀地分散在所述聚合物中的第二无机颗粒材料,第二无机颗粒材料在粒度或者组成上与第一无机颗粒材料不同;并且其中,所述柔性复合陶瓷分隔物表现出比相同组成的对比复合陶瓷分隔物的热导率大的热导率,对比复合陶瓷分隔物与所述柔性复合陶瓷分隔物的区别仅在于对比复合陶瓷分隔物以与第一无机颗粒材料和第二无机颗粒材料的装载量的总和相同的重量仅包含单一无机颗粒材料。在一些情况下,对比复合陶瓷分隔物中的单一无机颗粒材料与柔性复合陶瓷分隔物中的无机颗粒材料之一相同。

附图说明

[0009] 为了举例说明本公开,在附图中示出了具体的实验数据。然而应理解,本公开不限于所示出的确切数据。

[0010] 图1至2示出聚合物分隔物和根据本公开一个实施方案制备的基于勃姆石的分隔物的热谱图。

[0011] 图3示出聚合物分隔物的热导率(以 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 测量)与根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物的热导率相比较的图。

[0012] 图4示出聚合物分隔物材料、陶瓷涂覆的聚合物分隔物材料以及根据本公开一个

实施方案制备的纳米多孔复合分隔物材料的热导率(以W/(m·K)测量)的图。

[0013] 图5至6是各种分隔物材料的尺寸稳定性的曲线图,包括根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物。

[0014] 图7至8是各种分隔物材料的尺寸稳定性的曲线图,包括根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物。

[0015] 图9是相对于聚合物分隔物材料和根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物材料的孔隙尺寸直径的微分侵入(differential intrusion)的曲线图。

[0016] 图10是相对于两种分隔物材料的伸展百分比的拉伸应力的曲线图,包括根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物材料。

[0017] 图11是根据本公开的各个实施方案的各种勃姆石和氮化硼(BN)混合物的粒度分布的曲线图。

[0018] 图12是根据本公开的各个实施方案的各种勃姆石和氮化铝(AlN)混合物的粒度分布的曲线图。

[0019] 图13是根据本公开的各个实施方案的液体形式的各种勃姆石和氮化硼(BN)混合物的黏度曲线的曲线图。

[0020] 图14是说明根据本发明一个实施方案的用于制备纳米多孔复合分隔物的流程图。

具体实施方式

[0021] 公开了包括多孔/纳米多孔无机材料和有机聚合物材料的纳米多孔复合分隔物。这样的复合分隔物可以用于例如电池组和/或电容器。无机材料可以包括 Al_2O_3 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 或勃姆石、 AlN 、 BN 、 SiN 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 或其组合。有机聚合物材料可以包括例如聚偏二氟乙烯(PVdF)及其共聚物、聚乙烯醚、聚氨酯、丙烯酸树脂、纤维素材料、苯乙烯-丁二烯共聚物、天然橡胶、壳聚糖、丁腈橡胶、硅弹性体、聚环氧乙烷(PEO)或PEO共聚物、聚磷腈、或其组合。在一个实施方案中,柔性纳米多孔复合分隔物具有35%至50%或40%至45%的孔隙率和10nm至50nm的平均孔隙尺寸。分隔物可以通过用包含无机材料、有机材料和溶剂的分散体涂覆基材来形成。干燥后,可以将涂层从基材移出,由此形成纳米多孔复合分隔物。纳米多孔复合分隔物可以在高于200°C的温度下提供导热性和尺寸稳定性。

[0022] 总体概述

[0023] 多孔分隔物在电池设计中发挥重要作用,包括防止阳极和阴极之间的物理接触,同时根据需要促进电化学能量供应的离子传输。大型锂离子电池可以在20°C至70°C的平均温度范围内运行;然而,电池充电和/或放电的峰值可能促使该电池的短期温度超过110°C。用于锂离子电池的分隔物通常是聚烯烃分隔物,如聚丙烯或聚乙烯,在这样的高温下其可能由于化学分解等原因而收缩和/或熔化。尽管这些塑料分隔物具有将电池组电极互相隔离所需的低的导电性,但是塑料分隔物也具有很低的热导率,因此在电池组内的散热慢或散热效率低。随着锂离子电池越来越多地被用于高容量的应用,如电动汽车和/或混合动力汽车,由于这些电池组的大尺寸和高功率比,改善安全性的需求大幅增长。在一些情况下,可能需要电池组分隔物在200°C或更高的温度下维持尺寸稳定性(即分隔物材料的收缩率小于5.0%)从而确保电池组性能和安全性。用基于陶瓷的材料涂覆聚烯烃分隔物和/或选择更高熔融温度的基于聚合物的材料(PET、聚酰胺、PVdF等)可以在一定程度上增加热稳定

性/电池组故障温度;然而,这些技术增加成本并且无法解决根本的分隔物设计问题:贯穿电池的迅速、高效且均匀的热传递。

[0024] 因此,根据本公开的一个实施方案,公开了电绝缘、导热、且在高于200℃的温度维持尺寸稳定性的纳米多孔无机分隔物材料。在一个实施方案中,纳米多孔分隔物层包括无机材料(也被称为陶瓷材料和/或陶瓷填料材料)和作为黏合剂使无机材料结合在一起的有机聚合物。该纳米多孔复合分隔物表现出机械强度、离子电导率、热导率和电绝缘性的平衡,使得它适于作为电化学电池的分隔物膜。合适的无机陶瓷材料可以包括例如高热导率陶瓷颗粒,如 Al_2O_3 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 或勃姆石、 AlN 、 BN 、 SiN 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、及上述材料的组合。在一些实施方案中,可以通过将这些无机材料中的一种或更多种分散在有机或无机聚合物材料中来形成纳米多孔复合分隔物,所述有机或无机聚合物材料包括但不限于:PVdF和/或其共聚物、聚乙烯醚、聚氨酯、丙烯酸树脂、纤维素材料、苯乙烯-丁二烯共聚物、天然橡胶、壳聚糖、丁腈橡胶、硅弹性体、PEO或PEO共聚物、聚磷腈、以及上述材料的组合。

[0025] 表1提供一些适于形成本公开纳米多孔复合分隔物的合适示例性无机陶瓷材料。无机材料与它们相应的热学性质和电学性质一并列出。

[0026]	无机材料	热导率 ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)	体积电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
	h-BN	600/30*	$>10^{14}$
	AlN	285	$>10^{14}$
	Al ₂ O ₃	30	$>10^{14}$
	AlON	12.3	-
	silica	1.3	$>10^{10}$
	TiO ₂	11.7	$\sim 10^{12}$
	ZrO ₂	1.7	$>10^{10}$

[0027] 表1

[0028] 在一些实施方案中,六方氮化硼(h-BN)的热导率根据其取向可以是600或30。除了表1所示的无机材料,无机材料还可以包括勃姆石或者这些材料中任意的组合。勃姆石是氧化铝的水合形式,其在最高超过600℃的温度下可以是稳定的。勃姆石的晶体结构是八面体且呈波状层排列,并因此与其他基于氧化铝的材料相比不易吸湿。在一些实施方案中,可以通过调整例如粒度、有机聚合物、粒度分布、无机材料的孔隙率、纳米多孔材料的比表面积和/或表面处理来调整纳米多孔复合分隔物的各种性质。在一些实施方案中,可以通过将勃姆石与各种其他无机材料以各种比例混合来定制复合分隔物的粒度分布。例如,纳米多孔分隔物材料可以是纯勃姆石(具有少于1%的杂质),可以是90%的勃姆石与10%的BN或AlN,或者其可以是70%的勃姆石与30%的BN或AlN。根据本公开,这些无机材料的各种其他比例和组合是明显的,本公开不意在受限于无机材料的任何具体的组合或比例。在一些实施方案中,纳米多孔复合分隔物包括无机颗粒和使无机颗粒结合在一起的有机聚合物以形成均匀的分隔物。

[0029] 在一个具体实施例中,通过将勃姆石颜料与PVdF聚合物以重量计4:1的混合物与分散剂在包含N-甲基吡咯烷酮(NMP)和2-丁酮的有机溶剂混合物中混合,并将该混合物涂覆到硅离型膜上来制备纳米多孔复合分隔物。在其他实施方案中,溶剂可以包括其他适合

的溶剂或溶剂的组合,例如苯、乙苯、甲苯、二甲苯、MEK、NMP或2-丁酮。烘箱干燥和之后从离子型膜层离后,获得厚度为20 μm 的多孔的基于勃姆石的分隔物。该分隔物的孔隙率是约42%,当在220 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中加热1小时的情况下该分隔物表现出小于1%的收缩率。在另一实施方案中,在相似的加热条件下纳米多孔复合分隔物表现出小于0.5%的收缩率。

[0030] 在另一实施例中,有机聚合物材料可以是高分子量级的PVdF,如Solvay®Solef 5130PVdF。该具体有机材料可以提供对集电器的强的黏附,在一个具体实例中,纳米多孔复合分隔物相对于1重量份Solef 5130包含4.5重量份勃姆石。在其他实施方案中,少量共聚单体的引入可以增加分隔物材料的黏合强度。在一些实施方案中,降低无机氧化物与有机聚合物的比例会降低分隔物材料的孔隙率和循环倍率性能,同时增加其机械强度。

[0031] 在另一实施例中,纳米多孔复合分隔物可以具有35%至50%的孔隙率,在整个分隔物材料中均一的孔分布,和/或20nm至40nm的平均孔径。在不同的实施方案中,分隔物的孔隙率是40%至45%。在其他实施方案中,无机材料可以不包含大于100nm、90nm、80nm、70nm、60nm、50nm或40nm的孔。在另一些实施方案中,少于1%或少于0.1%的孔大于100nm、90nm、80nm、70nm、60nm、50nm或40nm。在其他实施方案中,平均孔隙尺寸是10nm至50nm、20nm至40nm或25nm至35nm。在另一些实施方案中,复合分隔物中多于99%或99.9%的孔为10nm至90nm、10nm至50nm、20nm至40nm或25nm至35nm。如果分隔物材料在加工期间没有定向,则纳米多孔复合分隔物可以在纵向(沿样品长度方向)和横向(沿样品宽度方向)表现出相似的性质。

[0032] 与便携式计算机和其他应用的锂电池中通常使用的圆柱状金属电池相比,很多用于机动车的锂电池设计为扁平的或带棱的。在一些情况下,制造用于机动车或其他应用的高能且经济的锂电池可以包括:增加每个电池组中电活性材料的比例或百分比,和减少用于制造电池组的自动化设备的复杂性和昂贵程度。在一些实施方案中,锂电池可以通过使用更薄的分隔物和/或金属衬底层来增加电活性材料的含量。这样的锂电池可以例如在与例如用于便携式计算机电池的缠绕设备相比较不复杂和较不昂贵的自动化加工设备上制造。在一些实施方案中,自动化加工设备可以尤其适合于制造扁平的或带棱的电池组。

[0033] 在一个实施方案中,可以制备以所需比例包含无机材料、聚合物材料和溶剂的分散体。然后将分散体涂覆到临时载体基材上并使其干燥和/或固化以在从基材移出前获得所需的机械性能。干燥和/或固化后,可以从基材移出复合材料(或可以从复合材料移除基材),从而形成纳米多孔复合分隔物。在各个实施方案中,多孔分隔物层可以是具有5 μm 至50 μm 、10 μm 至30 μm 、7 μm 至20 μm 、10 μm 至20 μm 或2015 μm 至25 μm 的厚度的膜。

[0034] 纳米多孔复合分隔物实施例

[0035] 图1至2示出用红外相机(FLIR Model 8300)生成的聚合物分隔物和根据本公开一个实施方案制备的基于勃姆石的分隔物的热谱图。图1是暴露于经加热的不锈钢衬底后聚乙烯分隔物膜的热谱图,而图2是以相似的方式暴露于经加热的不锈钢衬底后相似厚度的基于勃姆石的分隔物膜的热谱图。图1中的亮斑101对应于增加的热浓度的区域,而暗斑103对应于降低的热浓度的区域。与塑料分隔物中所见的不均匀的热量分布相比,在图2中的基于勃姆石的分隔物中观察到的均匀的热量分布是明显的。

[0036] 图3示出聚合物分隔物的热导率(以W/(m·K)测量)与根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物的热导率相比较的图。图3中的测量是根据ASTM E1461用来自

Netsch® Instruments, Burlington, MA的LFA-447以激光闪光(瞬变)方法进行的。这些测量说明了与典型聚烯烃分隔物材料相比纳米多孔复合分隔物的更高的热导率。柱301和303描绘了分别暴露于25℃和50℃的纳米多孔复合分隔物的热导率,而柱305和柱307描绘了分别暴露于25℃和50℃的聚烯烃分隔物材料的热导率。在该具体实施方案中,所使用的聚烯烃分隔物材料是厚度为18μm的 **Tonen**®三层,而纳米多孔复合分隔物的厚度为21μm,并且包含4.5:1比例的勃姆石(**Disperal**® 10SR)与 **Solvay**® Solef 5130。如在图3中可见的,纳米多孔复合分隔物的热导率高于相似厚度的聚烯烃分隔物的热导率的四倍。在一些实施方案中,当温度从25℃增加到50℃时,该增强的热导率进一步增加。这种随着温度升高而增加热导率的性质对于锂离子电池的安全性尤其有用,因为电池运转期间产生的热量导致它们通常在大约50℃的温度下运行。快速且均匀地在电池中散布热量对于使局部的热量累积最小化以避免任何“热点”或其他不均匀的受热区域是至关重要的。

[0037] 图4示出聚合物分隔物材料、陶瓷涂覆的聚合物分隔物材料和根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物的热导率(以W/(m·K)测量)的图。图4中描绘的热导率是以±3.0%的估计偏差根据ASTM E1530保护热板(稳态)方法测量的。这些测量说明与典型聚烯烃分隔物材料和陶瓷涂覆的聚合物分隔物材料相比纳米多孔复合分隔物的更高的热导率。在该具体实施例中,所测量的样品包括在图3中所测量的两种分隔物材料,以及通过以包含5.5:1比例的勃姆石和聚合物黏合剂材料的3.5μm层涂覆18μm厚的 **Tonen**®三层的每个面所制得的第三样品。柱401和柱403描绘了分别在25℃和50℃下测量的纳米多孔复合分隔物的热导率;柱405和柱407描绘了分别在25℃和50℃下测量的聚烯烃分隔物材料的热导率;柱409和柱411描绘了分别在25℃和50℃下测量的陶瓷涂覆的聚合物分隔物材料的热导率。在该具体实施方案中,纳米多孔复合分隔物的热导率是相似厚度的聚烯烃分隔物材料的热导率的约两倍,而陶瓷涂覆的分隔物材料在热导率方面表现出相对于聚烯烃分隔物材料的热导率约20%的轻微改善。

[0038] 图5至6是包括根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物的各种分隔物材料的尺寸稳定性的曲线图。图5示出了沿样品的长度方向测量的各种分隔物材料根据温度的尺寸变化(以μm测量),而图6示出了沿材料样品的宽度方向测量的尺寸变化。在图5至6所示的实施例中,501示出了聚合物分隔物材料的尺寸变化,503示出了一侧陶瓷涂覆的聚合物分隔物材料的尺寸变化,505示出了两侧陶瓷涂覆的聚合物分隔物材料的尺寸变化,507示出了根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物的尺寸变化。在该具体例子中,对应于图示501的聚合物分隔物是厚度为18μm、Gurley透气性为300秒/100cc的 **Tonen**®三层聚烯烃。对应于图示503的分隔物在单侧涂覆有包含5.5:1比例的勃姆石(**Disperal**® 10SR)和Arkema **Kynar**® 761的3.5μm层,且分隔物具有470秒/100cc的Gurley透气性。对应于图示505的分隔物在双侧涂覆有包含5.5:1比例的勃姆石(**Disperal**® 10SR)和Arkema **Kynar**® 761的3.5μm层,且分隔物具有600秒/100cc的Gurley透气性。对应于图示507的纳米多孔复合分隔物包含4.5:1比例的勃姆石(**Disperal**® 10SR)和 **Solvay**® Solef 5130,厚21μm,具有900秒/100cc的Gurley透气性和40%的孔隙率。如在图

5至6中可见的,聚合物分隔物501和陶瓷涂覆的聚合物分隔物503~505的尺寸稳定性在100℃至170℃大幅变化,而纳米多孔复合分隔物507在高于200℃仍良好地维持高的尺寸稳定性。

[0039] 图7至8是包括根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物的各种分隔物材料的尺寸稳定性(以收缩百分比测量)的曲线图。图7示出了沿样品的长度方向测量的各种分隔物材料根据温度的收缩百分比,而图8示出了沿各种材料样品的宽度方向测量的收缩百分比。图7至8所示出的收缩百分比是根据用于测量线性尺寸变化的ASTM 1204标准测试方法不受限制的在一小时内测量的。在所示的实施例中,701示出了聚合物分隔物材料的收缩百分比,703示出了一侧陶瓷涂覆的聚合物分隔物材料的收缩百分比,705示出了两侧陶瓷涂覆的聚合物分隔物材料的收缩百分比,707示出了根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物的收缩百分率。在该具体实施方案中,对应于图示701、703、705和707的各种分隔物分别是上文所述的参照图示501、503、505和507的相同分隔物。如在图7至8中可见的,聚合物分隔物材料701和第一陶瓷涂覆的聚合物分隔物703的收缩百分比在高于100℃的温度下大幅增加。第二陶瓷涂覆的聚合物分隔物材料705经历了收缩百分比的较小幅度的增加,而纳米多孔复合分隔物材料707在高于160℃的温度下维持在0.5%或更低的收缩百分比。

[0040] 图9是相对于聚合物分隔物材料和根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔柔性复合分隔物的孔隙尺寸直径(以 μm 测量)的微分侵入(以 mL/g 测量)的对数的曲线图。在该具体实施方案中,901示出了孔隙率为约40%且包含4.5:1比例的勃姆石(Disperal® 10SR)和Solvay® Solef 5130的20 μm 厚的纳米多孔复合分隔物的微分侵入;903示出了18 μm 厚的Tonen®三层聚合物分隔物材料的微分侵入。如在该实施方案中可见的,对应于纳米多孔复合分隔物的孔隙尺寸分布901集中在大约30nm,且具有与对应于聚合物分隔物的分布903相比更小的平均尺寸。在一些实施方案中,这样狭窄的孔隙尺寸分布和小的平均尺寸可以使分隔物的树突渗透的风险最小化,该树突渗透可能导致局部短路。在其他实施方案中,纳米多孔复合分隔物的孔隙尺寸分布可以集中在10nm至90nm、10nm至50nm、20nm至40nm或25nm至35nm。在一些实施方案中,可以通过纳米多孔复合分隔物的配制参数来调整孔隙尺寸。如上文讨论的,降低无机氧化物相对于有机聚合物的比例会降低材料的孔隙率和循环倍率性能同时增加材料的机械强度。

[0041] 图10是相对于包括根据本公开一个实施方案制备的纳米多孔复合分隔物的两种分隔物材料的伸展百分比的拉伸应力(以psi测量)的曲线图。在该实施例中,1001示出了18 μm 厚的Tonen®三层聚合物分隔物材料的拉伸应力,而1003示出了孔隙率为约40%且包含4.5:1比例的勃姆石(Disperal® 10SR)和Solvay® Solef 5130的20 μm 厚的纳米多孔复合分隔物的拉伸应力。在该具体实施方案中,对应于图示1001和1003的分隔物分别是上文所述的参照图示501、503、505和507的相同分隔物。美国先进电池联盟(U.S. Advanced Battery Consortium, USABC)的目标拉伸应力是1000psi,并由线1005示出。图10所图示的拉伸应力是以用于测量薄塑料片的拉伸性能的ASTM D882-00标准方法沿材料样品的长度方向测量的。在另一实施方案中,纳米多孔复合分隔物1003的压缩强度大于聚合物分隔物材料1001的压缩强度的两倍。

[0042] 图11是根据本公开的各个实施方案的各种勃姆石和氮化硼 (BN) 混合物的粒度分布 (相对于以 μm 计的粒度的体积百分率) 的曲线图。在一个具体实施例中, 所使用的BN是 **Saint-Gobain®** Carbotherm PCTP05。如在该例子中可见的, 根据本公开的三个实施方案, 1101绘制了100%勃姆石材料的粒度分布, 1103绘制了包含90%勃姆石和10%BN的组成的粒度分布, 1105绘制了包含70%勃姆石和30%BN的组成的粒度分布。勃姆石材料分布1101的众数是约 $0.1\mu\text{m}$ 。在该具体例子中, 勃姆石材料分布1101包含单一众数, 而90%勃姆石组成1103和70%勃姆石组成1105各自示出了众数为 $0.15\mu\text{m}$ 至 $0.19\mu\text{m}$ 与 $2\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 的双众数分布。

[0043] 图12是根据本公开的各个实施方案的各种勃姆石和氮化铝 (AlN) 混合物的粒度分布 (相对于以 μm 计的粒度的体积百分比) 的曲线图。如在该例子中可见的, 根据本公开的三个实施方案, 1201描绘了包含100%勃姆石的分隔物材料的粒度分布, 1203描绘了包含90%勃姆石和10%BN的分隔物材料的粒度分布, 1205描绘了包含70%勃姆石和30%BN的分隔物材料的粒度分布。在一个实施方案中, 勃姆石材料分布1201的众数是约 $0.1\mu\text{m}$, 与图11所示的勃姆石材料分布1101的众数相似。在该具体实施例中, 勃姆石材料分布1201包含单一众数, 而90%勃姆石材料1203和70%勃姆石材料1205各自表现出双众数分布。90%勃姆石材料分布1203的众数是约 $0.15\mu\text{m}$ 至 $0.19\mu\text{m}$ 和约 $8\mu\text{m}$ 至 $11\mu\text{m}$, 而70%勃姆石材料分布1205的众数是 $0.12\mu\text{m}$ 至 $0.18\mu\text{m}$ 和约 $7\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

[0044] 在一些实施方案中, 无机颗粒可以具有在两个、三个或四个众数附近分组的尺寸。认为通过使用不同尺寸颗粒的多众数分布, 颗粒可以以提供增加的热传递和更好的压缩强度同时维持或甚至改善分隔物的孔隙率的方式封装在分隔物中。在不同众数附近分组的颗粒可以具有相同或不同的组成。例如, 具有集中在约100nm的众数分布的勃姆石颗粒可以与具有集中在约 $2\mu\text{m}$ 的众数分布的另外的勃姆石颗粒组合。在其他实施方案中, 具有集中在约100nm的众数分布的勃姆石颗粒可以与具有集中在约 $2\mu\text{m}$ 的众数分布的另外的AlN或BN颗粒组合。第一众数的粒度与第二众数的粒度的比例可以例如大于1:2、1:3、1:5或1:10。在其他实施方案中, 两种众数的粒度的比例可以例如小于1:100、1:50、1:20、1:10、1:5或1:3。在分隔物中使用的两种不同尺寸颗粒的量的比例 (重量/重量) 可以大于1:1、2:1、5:1或10:1。

[0045] 图13是根据本公开的各个实施方案的液体形式的各种勃姆石和氮化硼 (BN) 混合物的黏度曲线 (相对于以rpm计的轴转速测量的以cPs计的黏度) 的曲线图。如在该实施例中可见的, 根据本公开的三个实施方案, 1301描绘了100%勃姆石材料的黏度曲线, 1303描绘了包含90%勃姆石和10%BN的组成的黏度曲线, 1305描绘了包含70%勃姆石和30%BN的组成的黏度曲线。

[0046] 在一些实施方案中, 由于双众数粒度分布使混合填料能够密实封装, 因此BN改性的组成1103~1105和1303~1305可以具有比纯勃姆石组成的热导率高的热导率。同样, 在其他实施方案中, 由于AlN改性的组成的双众数粒度分布, AlN改性的组成1203~1205可以具有比纯勃姆石组成的热导率高的热导率。

[0047] 图14是说明根据本发明一个实施方案的用于制备纳米多孔复合分隔物的流程图。该方法首先可以将无机颗粒与溶剂混合1401。在一些实施方案中, 无机颗粒可以包括 Al_2O_3 、AlO (OH) 或勃姆石、AlN、BN、SiN、ZnO、 ZrO_2 、 SiO_2 或其组合, 溶剂可以包括甲苯、二甲苯、MEK、

NMP、2-丁酮、或任何其他合适的溶剂或其组合。方法接着可以添加聚合物黏合剂材料1402以形成分散体。在一些实施方案中,聚合物黏合剂材料可以包括聚偏二氟乙烯(PVdF)及其共聚物、聚乙烯醚、聚氨酯、丙烯酸树脂、纤维素材料、苯乙烯-丁二烯共聚物、天然橡胶、壳聚糖、丁腈橡胶、硅弹性体、PEO或PEO共聚物、聚磷腈或其组合。方法接着可以将分散体涂覆到基材上1403,并干燥/固化分散体从而形成纳米多孔复合分隔物1404。干燥后,方法接着可以从基材纳米多孔复合分隔物1405。

[0048] 虽然已经详细描述了本公开,并参照其具体和一般的实施方案,但在不脱离本公开的精神与范围的情况下,各种改变和修改对于本领域技术人员而言是明显的。

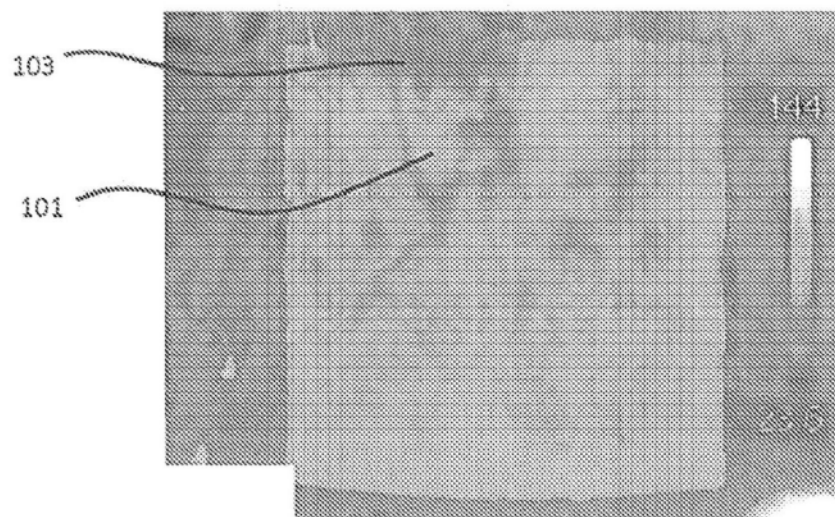


图1

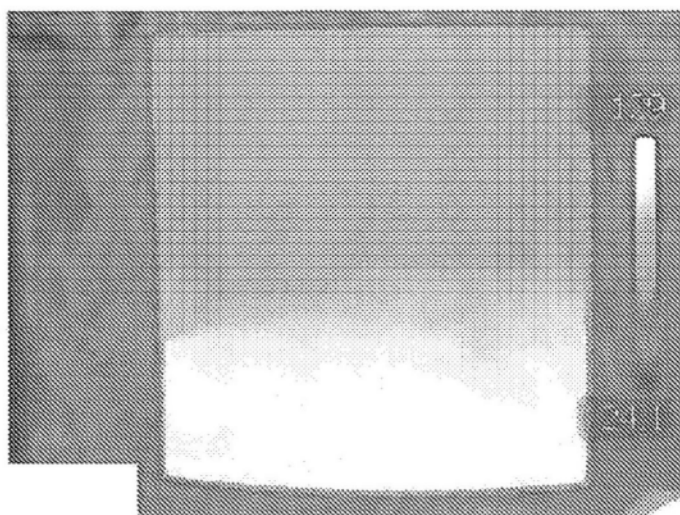


图2

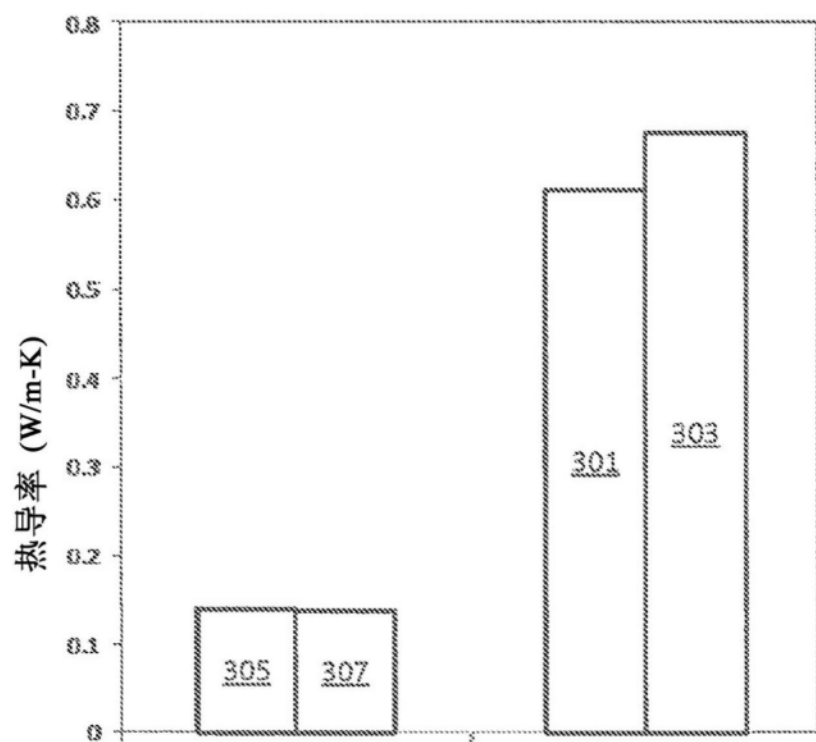


图3

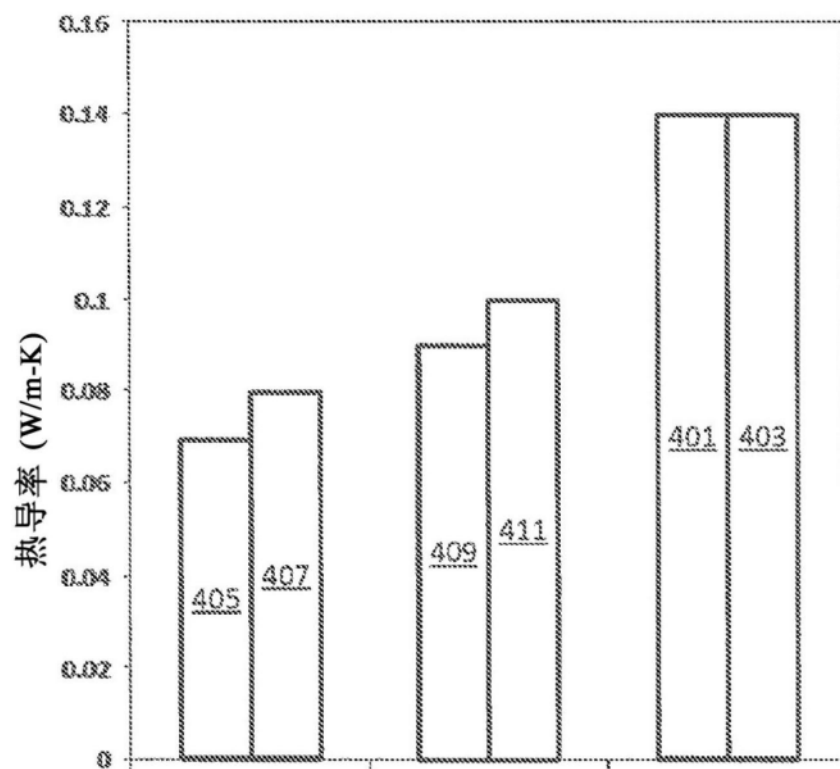


图4

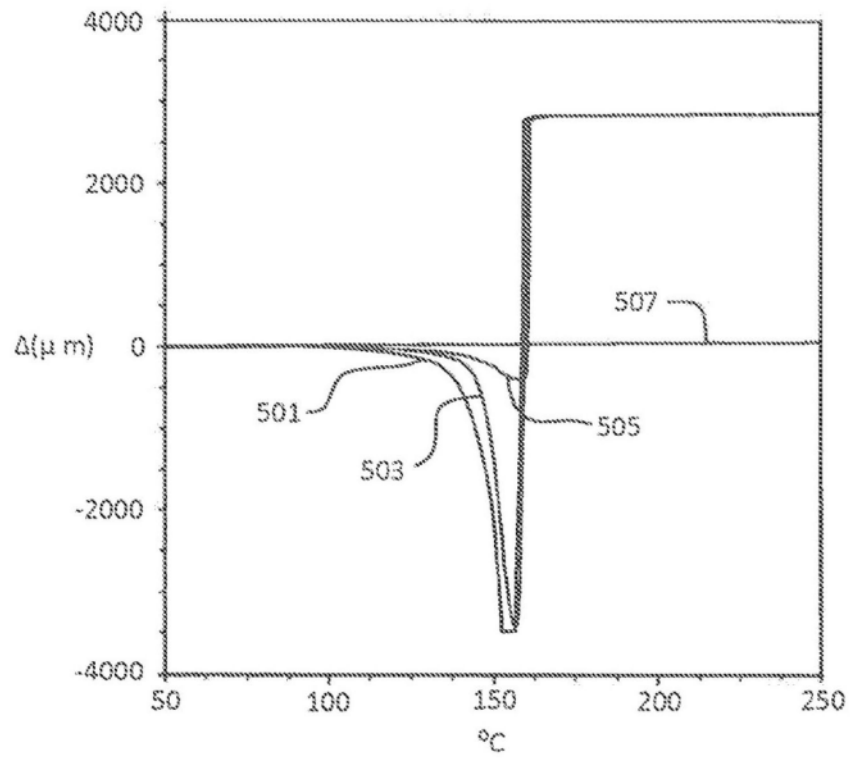


图5

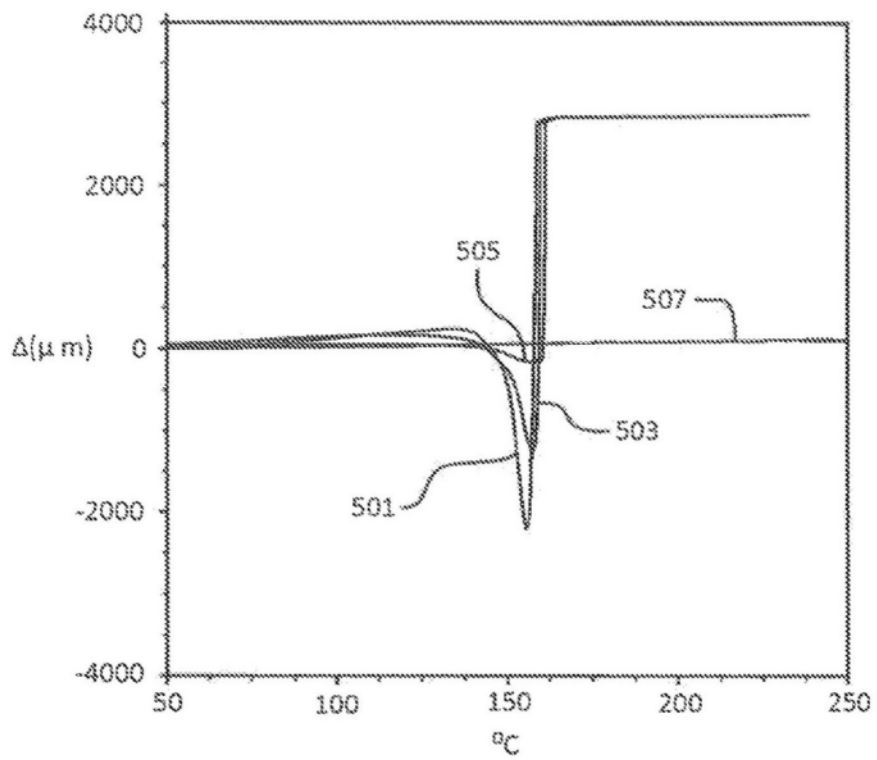


图6

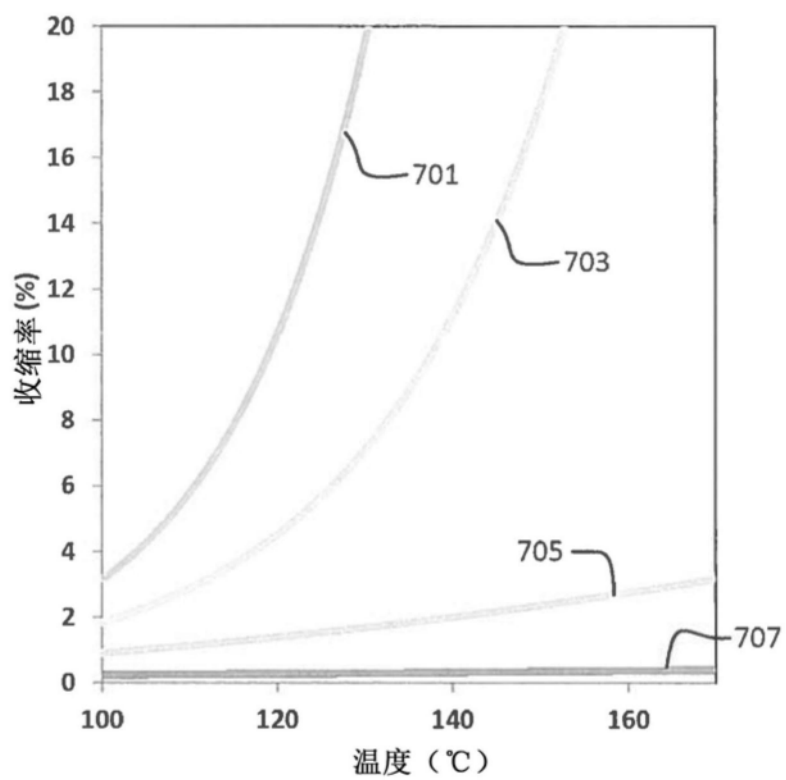


图7

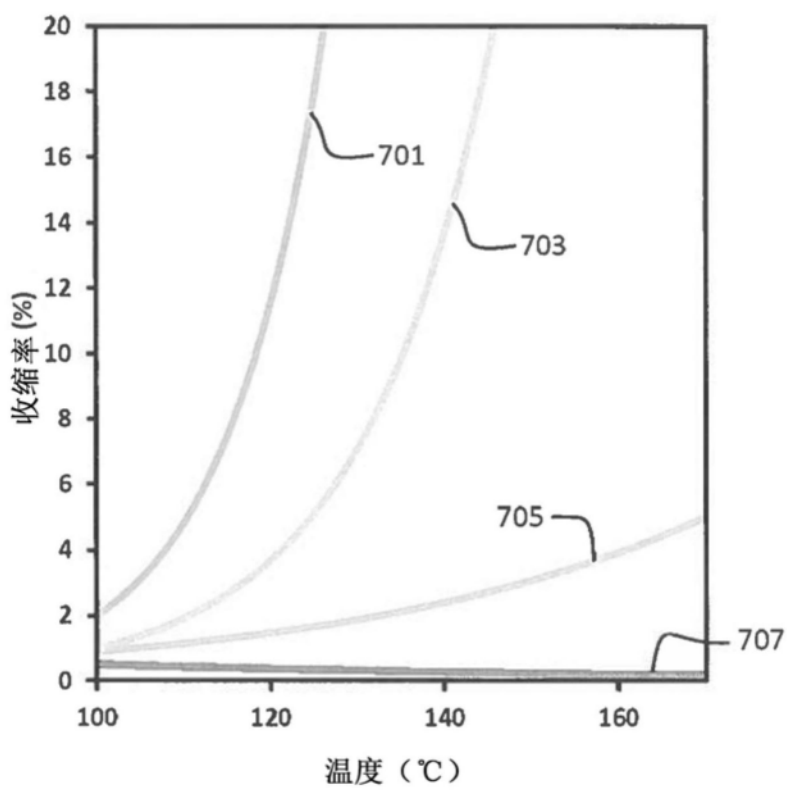


图8

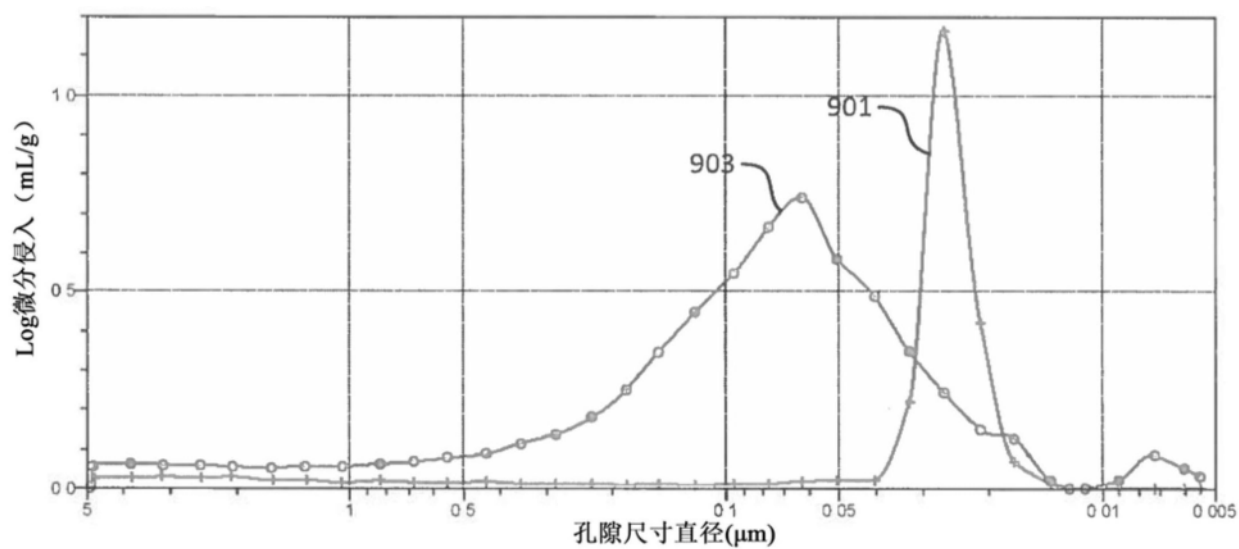


图9

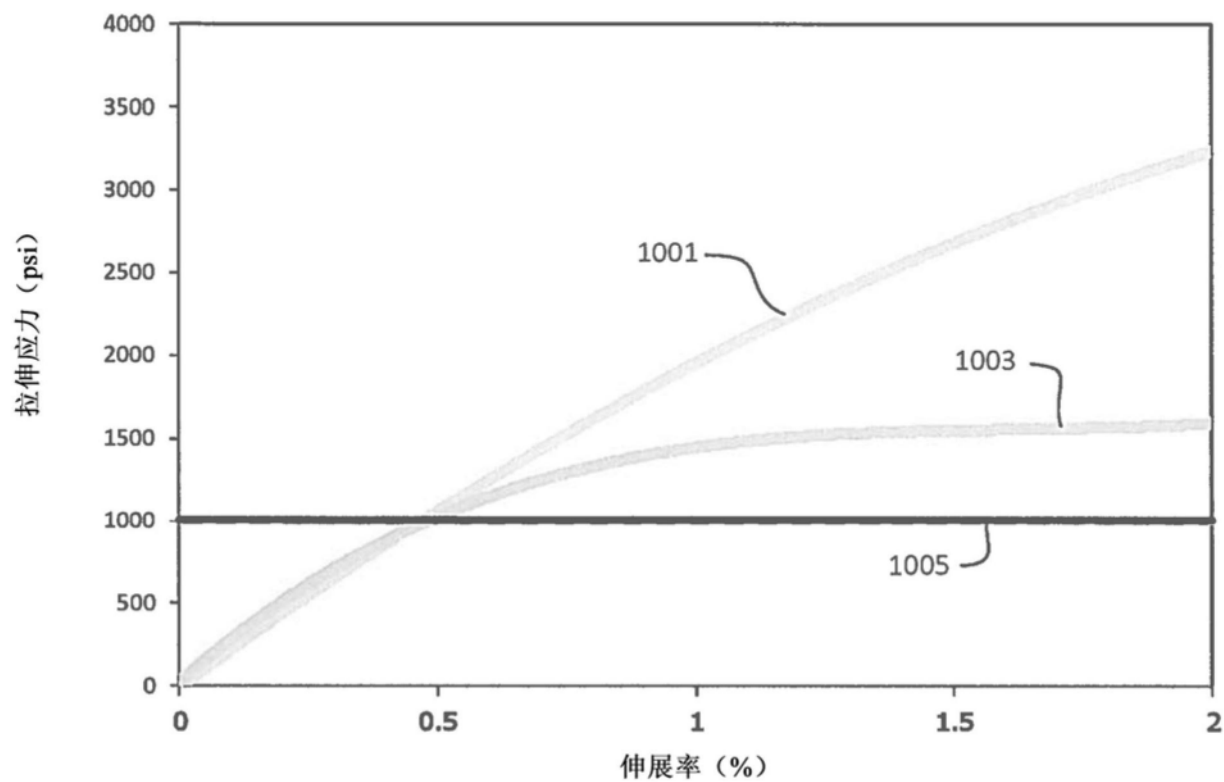


图10

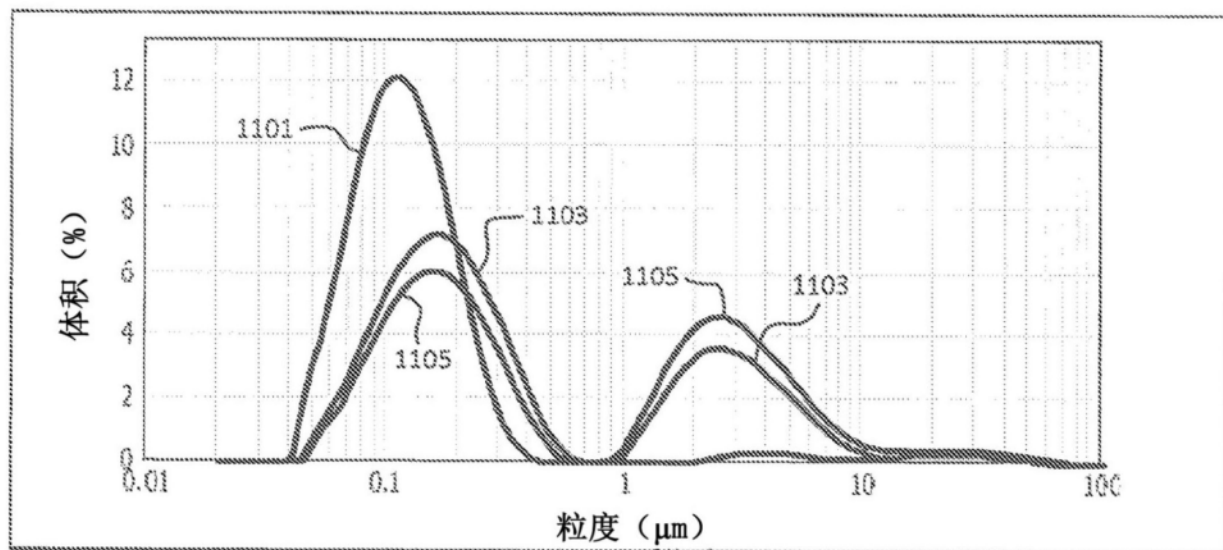


图11

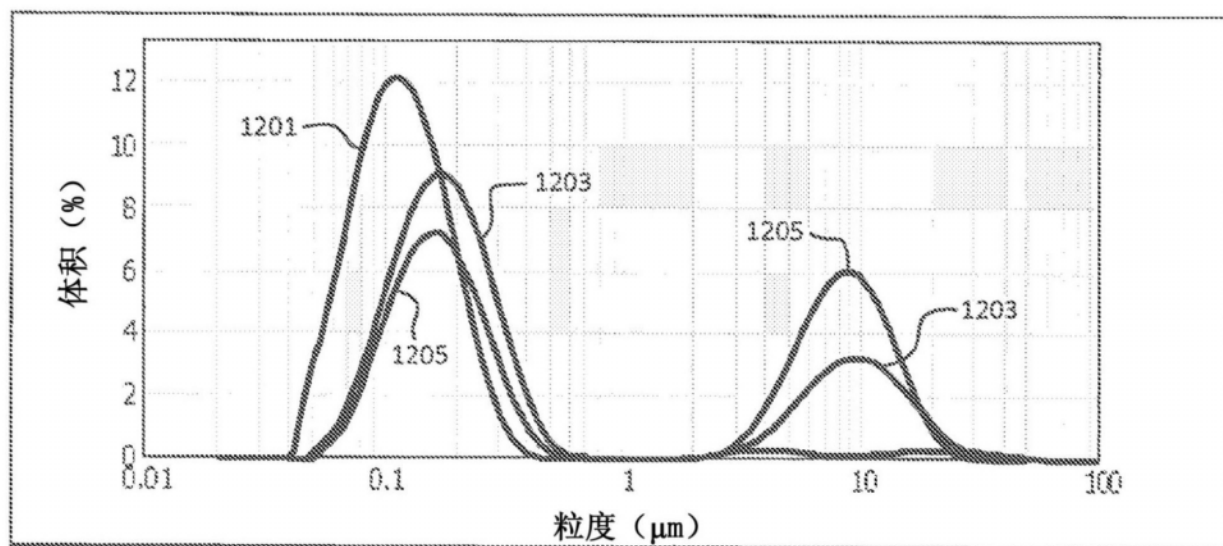


图12

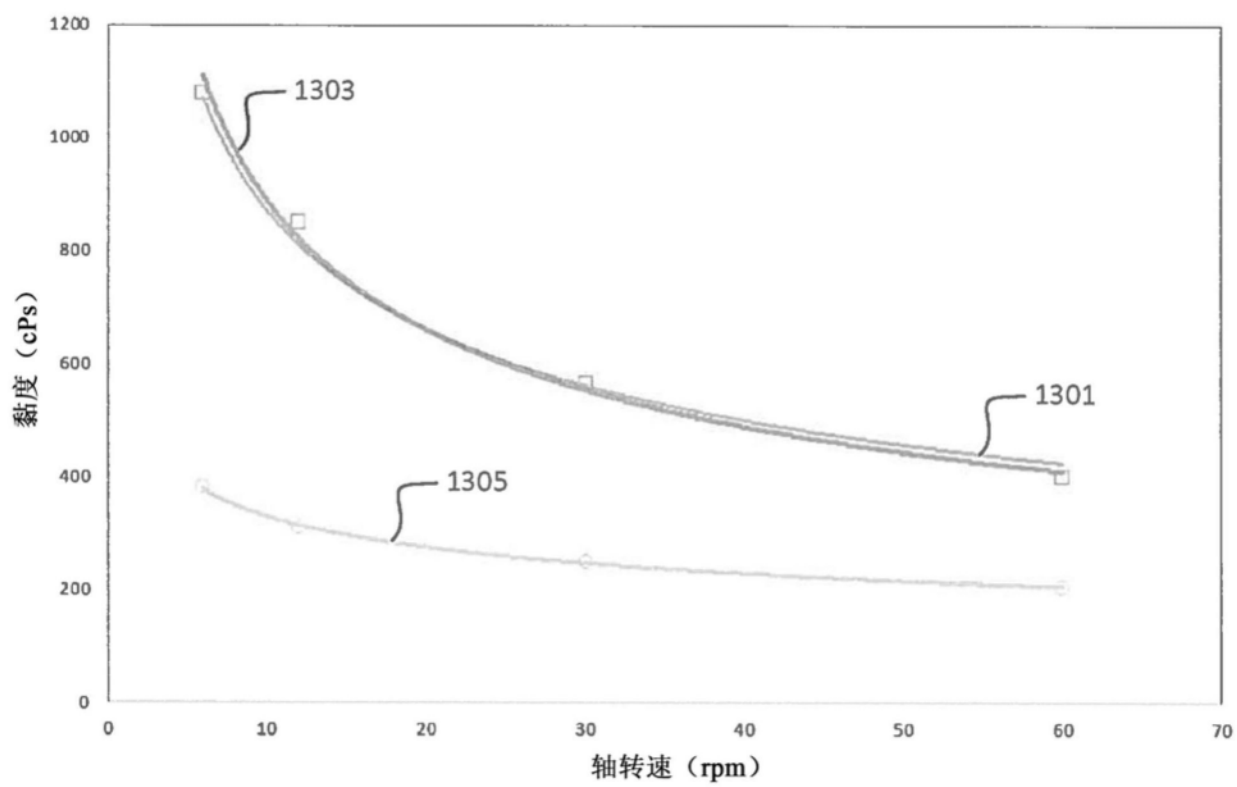


图13

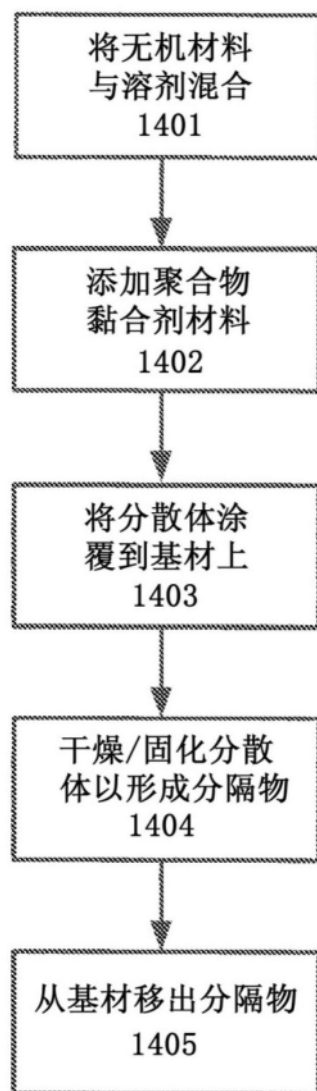


图14