



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107851763 B

(45) 授权公告日 2021.03.16

(21) 申请号 201680040642.1

(72) 发明人 P.阿罗拉 J.L.乔内斯

(22) 申请日 2016.07.06

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107851763 A

代理人 王伦伟 李炳爱

(43) 申请公布日 2018.03.27

(51) Int.CI.

(30) 优先权数据

62/190384 2015.07.09 US

H01M 50/403 (2021.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.09

H01M 50/414 (2021.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/041050 2016.07.06

H01M 50/423 (2021.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/007793 EN 2017.01.12

H01M 50/44 (2021.01)

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

H01M 50/454 (2021.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 1577917 A, 2005.02.09

CN 103180999 A, 2013.06.26

CN 103124634 A, 2013.05.29

审查员 罗淑元

权利要求书2页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

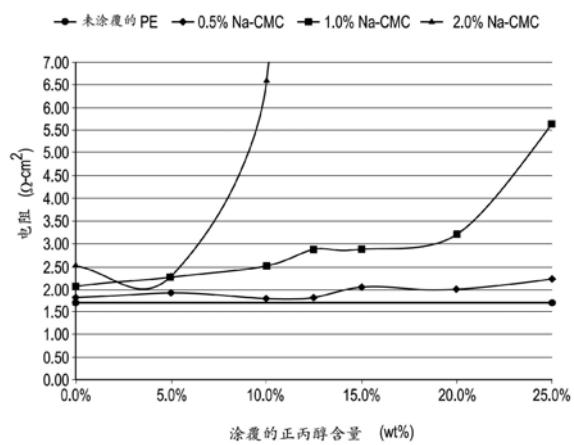
具有粘合剂层的隔膜、其制造方法及具有其的电化学装置

(57) 摘要

一种耐热隔膜含有多孔薄膜、粘着性地粘合到该多孔薄膜表面的聚合物纤维层和位于该多孔薄膜与该纤维层之间并覆盖该多孔薄膜表面的至少一部分的粘着性粘结剂层。该纤维层含有由聚酰亚胺制造的纤维，其中这些聚酰亚胺形式的纤维包括的纤维中的大部分具有在1-3000nm范围内的直径。在一个实施例中，该粘结剂层含有羧甲基纤维素钠，并且最终产品中的该多孔薄膜与纤维网之间存在的粘合剂的量在0.30克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面至0.90克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面的范围内。

B

CN 107851763



1. 一种耐热隔膜，该耐热隔膜包括多孔薄膜、与该多孔薄膜处于面对面关系的聚合物纤维网和位于该多孔薄膜与该纤维网之间的粘着性粘结剂层，所述粘结剂层包含粘合剂并覆盖该多孔薄膜的面对该纤维网的表面的至少一部分，其中，

该纤维网包含大部分由聚酰亚胺制造的纤维，所述纤维具有在1-3000nm范围内的直径以及在1-3000nm范围内的平均纤维直径，

最终产品中的该多孔薄膜与该纤维网之间存在的粘合剂的量在0.30克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面至0.90克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面的范围内，

该纤维网的平均孔径为 $1.5\mu\text{m}$ 或更大。

2. 如权利要求1所述的隔膜，其中最终产品中的该多孔薄膜与该纤维网之间存在的粘合剂的量在0.40克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面至0.90克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面的范围内。

3. 如权利要求1所述的隔膜，其中该粘合剂选自下组，该组由以下各项组成：聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、间芳族聚酰胺、对芳族聚酰胺、苯乙烯-丁二烯橡胶、以及其混合物。

4. 一种用于制备耐热隔膜的方法，该方法包括以下步骤：

(i) 提供多孔薄膜和聚合物纤维网，

(ii) 将包含粘合剂和溶剂的粘合剂溶液层涂覆到该多孔薄膜的表面上，并覆盖该多孔薄膜的表面的至少一部分，

(iii) 将该网置于含有该粘合剂溶液的多孔薄膜的表面上以形成薄膜加纤维网层压件，其中粘合剂溶液位于该薄膜和该纤维网的面之间，

(iv) 对该层压件施加足够的热量以去除该溶剂，

其中，

该纤维网包含大部分由聚酰亚胺制造的纤维，所述纤维具有在1-3000nm范围内的直径，

在步骤(iii)之前该纤维网的孔隙率大于或等于65%，

在步骤(iii)之前该纤维网的平均孔径为 $1.5\mu\text{m}$ 或更大，

在步骤(iii)之前该纤维网的弗雷泽透气度为 $2.0\text{cfm}/\text{ft}^2$ 或更大，

在步骤(iv)之前该粘合剂溶液层的涂覆厚度比率大于或等于1.0且小于或等于2.0，并且

该粘合剂溶液层包含按粘合剂溶液的重量计1%或更大的浓度的该粘合剂、不是异丙醇的C3或更高级醇以及余量的去离子水，使得该粘合剂溶液相对于该微孔薄膜的接触角是在 50° - 90° 的范围内。

5. 如权利要求4所述的方法，其中该粘合剂选自下组，该组由以下各项组成：聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、间芳族聚酰胺、对芳族聚酰胺、苯乙烯-丁二烯橡胶、以及其混合物。

6. 一种耐热隔膜，通过如权利要求4所述的方法制成，其中该粘合剂是羧甲基纤维素钠。

7. 一种电化学装置,包括正极、负极和介于该正极与该负极之间的隔膜,其中该隔膜是如权利要求1所述的隔膜。

8. 根据权利要求7所述的电化学装置,其中该电化学装置是锂二次电池。

具有粘合剂层的隔膜、其制造方法及具有其的电化学装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于电化学装置如锂一次电池或锂二次电池的隔膜、及其制造方法、以及具有其的电化学装置。

背景技术

[0002] 现代能量储存装置的一个重要的实际方面是不断增加的能量密度和功率密度。已经发现安全性是主要关注的问题。目前广泛商业用途的锂离子电池在常用的最高能量密度电池之中，并且需要多级安全装置，包括外部保险丝和温度传感器，所述安全装置在过热情况下在短路可能由于电池隔膜的机械失效发生之前关闭电池。如果由于隔膜的机械或热失效发生短路，则锂离子(Li离子)电池还经受爆炸和起火。锂离子二次电池呈现出特殊的挑战，这些挑战涉及在多次充放电循环期间的耐久性。可商购的锂离子电池典型地使用微孔聚烯烃(例如聚丙烯或聚乙烯)作为电池隔膜。微孔聚烯烃在90°C下开始收缩，限制了电池制造过程、电池的使用温度以及从电池可获得的功率。

[0003] 这种情况揭示了用于先进锂离子电池的隔膜的现状的两个关键问题。第一，由聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯)制成的微孔薄膜提供良好的结构和阻隔特性连同良好的切断能力，但是它们不提供高温稳定性和低收缩率并且因此在较高能量密度电池的安全性能上受到限制。在高温下稳定的多孔结构诸如非织造物提供低收缩率和良好的高温稳定性，但是它们不提供良好的切断能力。因此，为了维持先进的锂离子电池的性能并改进其安全性，需要组合了良好的阻隔特性、切断能力和高温稳定性的电池隔膜。

[0004] 这些类型的材料的组合可以提供这些特性的平衡。本文要解决的问题是创建一种粘合方法，该粘合方法将产生非织造物层与微孔薄膜层之间的良好粘附性，同时还使任何渗透性的降低或电阻的增加最小化。

发明内容

[0005] 用于如本文描述的这些挑战的解决方案是双重的。首先，创建混杂的隔膜结构，该结构使用聚酰亚胺非织造材料作为一个层并且使用微孔聚烯烃薄膜作为另一个层，并且该结构将良好的阻隔特性、良好的切断能力和高温稳定性全部在一个隔膜中展示出来。其次，已经开发了基于粘合剂的粘合方法，通过该粘合方法将这两个层以确保这些层之间良好粘附性的方式粘合在一起，而不过度限制最终结构的渗透性或增加其电阻超过可接受的极限。

[0006] 本发明的另一方面是提供具有上述隔膜的电化学装置。

[0007] 在一个实施例中，本发明因此针对一种耐热隔膜，该耐热隔膜包括多孔薄膜、与该多孔薄膜处于面对面关系的聚合物纤维网和位于该多孔薄膜与该纤维层之间的粘着性粘结剂层，所述粘结剂层包含粘合剂并覆盖该多孔薄膜的面对该纤维网的表面的至少一部分，其中，

[0008] 该纤维层包含大部分的由聚酰亚胺制造的纤维，所述纤维具有在1-3000nm范围内

的直径以及在1-3000nm范围内的平均纤维直径，

[0009] 最终产品中的该多孔薄膜与该纤维网之间存在的粘合剂的量在0.30克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面至0.90克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面的范围内，

[0010] 该纤维层的平均流量孔径为 $1.5\mu\text{m}$ 或更大。

[0011] 最终产品中的该多孔薄膜与该纤维网之间存在的粘合剂的量可以在0.40克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面至0.90克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面的范围内。

[0012] 在另一个实施例中，该粘合剂可以选自下组，该组由以下各项组成：聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、间芳族聚酰胺、对芳族聚酰胺、苯乙烯-丁二烯橡胶、以及其混合物。

[0013] 本发明还针对一种用于制备耐热隔膜的方法，该方法包括以下步骤：

[0014] (i) 提供多孔薄膜和聚合物纤维网，

[0015] (ii) 将包含粘合剂和溶剂的粘合剂溶液层涂覆到该多孔薄膜的表面上，并覆盖该多孔薄膜的表面的至少一部分，

[0016] (iii) 将该网置于含有该粘合剂溶液的多孔薄膜的表面上以形成薄膜加纤维网层压件，其中粘合剂溶液位于该薄膜和该纤维网的面之间，

[0017] (iv) 对该层压件施加足够的热量以去除该溶剂，

[0018] 在该方法的这个实施例中，该纤维网包含大部分的由聚酰亚胺制造的纤维，所述纤维具有在1-3000nm范围内的直径以及在1-3000nm范围内的平均纤维直径。在步骤(iii)之前该纤维网的孔隙率是大于65%，在步骤(iii)之前该纤维网的平均流量孔径为 $1.5\mu\text{m}$ 或更大，在步骤(iii)之前该纤维网的弗雷泽(Frazier)透气度为 $2.0 \text{ cfm}/\text{ft}^2$ 或更大，并且在步骤(iv)之前该粘合剂溶液层的涂覆厚度比率为大于或等于1.0且小于或等于2.0。

[0019] 该粘合剂溶液层包含按粘合剂溶液的重量计1%或更大的浓度的该粘合剂、不是异丙醇的C3或更高级醇以及余量的去离子水，使得该粘合剂溶液相对于微孔薄膜的接触角是在 50° - 90° 的范围内。

[0020] 该粘合剂可以选自下组，该组由以下各项组成：聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、间芳族聚酰胺、对芳族聚酰胺、苯乙烯-丁二烯橡胶、以及其混合物。

[0021] 在本发明方法的另一个实施例中，该粘合剂是羧甲基纤维素钠。

[0022] 本发明还针对一种电化学装置，该电化学装置包括正极、负极和介于该正极与该负极之间的隔膜，其中该隔膜是本文要求保护的隔膜的任何实施例。该电化学装置可以是锂二次电池。

附图说明

[0023] 图1-聚乙烯微孔薄膜的涂覆样品的电阻对比正丙醇含量

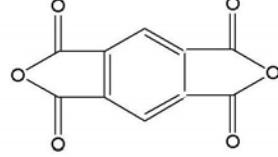
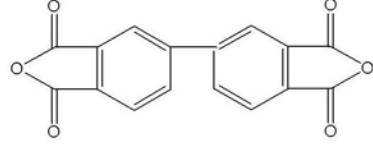
具体实施方式

[0024] 在本披露中，申请人具体地结合了所有引用的参考文献的全部内容。此外，当量、

浓度、或者其他值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值给出时，这应当被理解为具体披露了由任何上限范围或优选值与任何下限范围或优选值的任一配对所形成的所有范围，而不论范围是否被单独披露。当在此描述数值范围时，除非另行说明，该范围旨在包括其端点，以及该范围中的所有整数与分数。不旨在将本发明的范围限制为限定范围时描述的具体值。

[0025] 出于本发明的目的，将采用与聚酰亚胺领域中的实践一致的表1中所示的缩写和名称：

[0026]

表 1		
缩写	化学名称	化学结构
PMDA	均苯四酸二酐	 PMDA
BPDA	联苯四酸二酐	 BPDA

[0027]

ODA	二氨基二苯醚	
RODA	1,3-双(4-氨基苯氧基)苯	
PDA	1,4-苯二胺	
TDI	2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯	
MDI	4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯	
BTDA	3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐	

[0028] 应理解的是，未在表1中列出的其他二酐和其他二胺也适合用于本发明，其前提是合适的二酐和二胺与下文所述的限制一致。

[0029] 定义

[0030] 术语“非织造物”是指包含多个随机分布的纤维的网。纤维通常可以彼此结合或可以是未结合的。纤维可以是短纤维或连续纤维。纤维可以包含单一材料或多种材料，作为不同纤维的组合或者是各自由不同材料构成的类似纤维的组合。如本文所使用的术语非织造物代表非织造制品的子集，其中纤维的特征在于小于3微米的横截面直径。本文所使用的非织造物限定了平面结构，该平面结构是相对平坦、柔性和多孔的并且通过铺设一根或多根连续长丝而形成。

[0031] 这些纤维可以优选具有小于3000nm、或甚至1000nm、甚至小于800nm、甚至在约50nm与500nm之间、并且甚至在约100与400nm之间的数均直径。在非圆形横截面的纤维的情况下，如在此所用的术语“直径”是指最大的横截面尺寸。用于本发明中的纤维基本上由一种或多种完全芳族聚酰亚胺组成。例如，用于本发明中的纤维可以由以下项制备：大于80wt%的一种或多种完全芳族聚酰亚胺、大于90wt%的一种或多种完全芳族聚酰亚胺、大于95wt%的一种或多种完全芳族聚酰亚胺、大于99wt%的一种或多种完全芳族聚酰亚胺、

大于99.9wt%的一种或多种完全芳族聚酰亚胺或100wt%的一种或多种完全芳族聚酰亚胺。

[0032] 如本文所用,术语“完全芳族聚酰亚胺”具体是指以下聚酰亚胺,这些聚酰亚胺是至少90%酰亚胺化的并且其中聚合物骨架中相邻苯环之间的键的至少95%是通过共价键或醚键实现。最高达25%、优选最高达20%、最优选最高达10%的键可以通过脂族碳、硫化物、砜、磷化物或膦官能团或其组合来实现。构成该聚合物骨架的芳环的最高达5%可以具有环取代基脂族碳、硫化物、砜、磷化物或膦。90%酰亚胺化意味着聚酰胺酸前体的90%酰胺酸官能团已经转化为酰亚胺。优选地,适合用于本发明中的完全芳族聚酰亚胺是100%酰亚胺化的,并且优选不含脂族碳、硫化物、砜、磷化物或膦。

[0033] “压延”是使网穿过两个辊之间的辊隙的过程。这些辊可以彼此接触,或者可以在辊表面之间存在固定的或可变的间隙。“无图案的”辊是在用于制造它们的方法的能力范围内具有平滑表面的辊。当网穿过该辊隙时,不存在点或图案使得在该网上有意生成图案,这不同于点粘合辊。

[0034] “短纤维”是长度不长于10cm的不连续的纤维。它们可以具有类似的长度,像预切的合成纤维丝束或是聚集在一起的不同长度的短纤维的纤维簇(对于常见的天然纤维,如羊毛、大麻或棉花)。

[0035] “接触”是指两个层在其表面的至少一部分上以面对面的关系彼此接触。“直接接触”是指这些层彼此接触而没有中间层。“经由粘合剂层接触”是指粘合剂层可能位于这两个层之间,该粘合剂层将它们保持在相对于彼此固定的位置。

[0036] “收缩率”是尺寸稳定性的量度。如本文所使用的,通过以下方法测量收缩率。测量样品在机器方向(MD)和横向(CD)上的长度。在200°C下将样品无限制地置于常规的实验室对流烘箱中的卧式支座之上持续10分钟。然后将样品从该烘箱中移出并允许其冷却。然后再次测量MD和CD长度。以百分比计的收缩率通过以下方式计算:将热量暴露之后的表面积(MD长度乘以CD长度)除以暴露于热量之前的表面积、用1减去此比率、并乘以100。

[0037] 将如关于本发明的多层制品所讨论的“涂覆厚度比率”定义为本发明的微孔薄膜(层A)与非织造物(层B)之间的粘合剂涂覆层的湿膜厚度(以 μm 计)与粘合剂粘合过程之前这些单独层(微孔薄膜和非织造物,以 μm 计)的组合厚度的比率。“湿膜厚度”是指在已去除溶剂之前施加到微孔薄膜上的粘合剂溶液的薄膜的厚度。

[0038] 在一个实施例中,本发明因此针对一种耐热隔膜,该耐热隔膜包括多孔薄膜、与该多孔薄膜处于面对面关系的聚合物纤维网和位于该多孔薄膜与该纤维层之间的粘着性粘结剂层,所述粘结剂层包含粘合剂并覆盖该多孔薄膜的面对该纤维网的表面的至少一部分,其中,

[0039] 该纤维层包含大部分的由聚酰亚胺制造的纤维,所述纤维具有在1-3000nm范围内的直径以及在1-3000nm范围内的平均纤维直径,

[0040] 最终产品中的该多孔薄膜与该纤维网之间存在的粘合剂的量在0.30克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面至0.90克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面的范围内,

[0041] 该纤维层的平均流量孔径为1.5 μm 或更大。

[0042] 最终产品中的该多孔薄膜与该纤维网之间存在的粘合剂的量可以在0.40克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面至0.90克/平方米被覆盖的多孔薄膜表面的范围内。

[0043] 在另一个实施例中,该粘合剂可以选自下组,该组由以下各项组成:聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、间芳族聚酰胺、对芳族聚酰胺、苯乙烯-丁二烯橡胶、以及其混合物。

[0044] 本发明还针对一种用于制备耐热隔膜的方法,该方法包括以下步骤:

[0045] (i) 提供多孔薄膜和聚合物纤维网,

[0046] (ii) 将包含粘合剂和溶剂的粘合剂溶液层涂覆到该多孔薄膜的表面上,并覆盖该多孔薄膜的表面的至少一部分,

[0047] (iii) 将该网置于含有该粘合剂溶液的多孔薄膜的表面上以形成薄膜加纤维网层压件,其中粘合剂溶液位于该薄膜和该纤维网的面之间,

[0048] (iv) 对该层压件施加足够的热量以去除该溶剂,

[0049] 在该方法的这个实施例中,该纤维网包含大部分的由聚酰亚胺制造的纤维,所述纤维具有在1-3000nm范围内的直径以及在1-3000nm范围内的平均纤维直径。在步骤(iii)之前该纤维网的孔隙率是大于65%,在步骤(iii)之前该纤维网的平均流量孔径为1.5微米或更大,在步骤(iii)之前该纤维网的弗雷泽(Frazier)透气度为 $2.0 \text{ cfm}/\text{ft}^2$ 或更大,并且在步骤(iv)之前该粘合剂溶液层的涂覆厚度比率为大于或等于1.0且小于或等于2.0。

[0050] 该粘合剂溶液层包含按粘合剂溶液的重量计1%或更大的浓度的该粘合剂、不是异丙醇的C3或更高级醇以及余量的去离子水,使得该粘合剂溶液相对于微孔薄膜的接触角是在 50° - 90° 的范围内。

[0051] 该粘合剂可以选自下组,该组由以下各项组成:聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、间芳族聚酰胺、对芳族聚酰胺、苯乙烯-丁二烯橡胶、以及其混合物。

[0052] 在本发明方法的另一个实施例中,该粘合剂是羧甲基纤维素钠。

[0053] 本发明还针对一种电化学装置,该电化学装置包括正极、负极和介于该正极与该负极之间的隔膜,其中该隔膜是本文要求保护的隔膜的任何实施例。该电化学装置可以是锂二次电池。

[0054] 以下是对本发明结构的可能元件的可能实施例的更详细描述。

[0055] 微孔薄膜(层A)

[0056] 本发明的方法包括提供含有热塑性树脂作为主要成分的多孔薄膜层(层A)的步骤。“主要成分”是指该薄膜的聚合物成分的按重量计大于50%。对于构成该多孔薄膜层(层A)的主要成分的热塑性树脂,优选在100°C至250°C的温度范围内具有结晶熔融温度的峰值(也称为“结晶熔融峰值温度”)的那些,并且特别地,优选在100°C至175°C的温度范围内具有峰值的那些,以及在它们之中在100°C至145°C的温度范围内具有峰值的那些。

[0057] 结晶熔融温度的峰值是使用差示扫描量热仪(DSC),例如由珀金埃尔默公司(Perkin-Elmer)制造的型号DSC-7,根据ISO 3146以10°C/分钟的升温速度收集的DSC结晶熔融温度的峰值。

[0058] 只要满足上述结晶熔融温度峰值的条件,作为该多孔薄膜层(层A)的主要成分的热塑性树脂不特别限制树脂的类型。然而,当旨在使用本发明的多孔薄膜作为电池隔膜时,

从层A的耐化学性等的角度来看,希望的是在聚烯烃系列树脂之中的一种种类、或包含两种物类或更多种类的组合的混合树脂,这些聚烯烃系列树脂是如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、聚丁烯、聚丙烯和聚甲基戊烯。本文中在本发明中使用的微孔薄膜是单层聚乙烯薄膜,但是本发明不一定限于由该特定聚合物或通过给定的制造方法制成的微孔薄膜。再次重申,就化学稳定性、机械特性、尺寸稳定性和结构特性而言,适合用于电池化学的任何微孔薄膜均是本发明的层A的合适的候选物。

[0059] 希望的是该多孔薄膜层(层A)的孔隙率为60%或更低、优选为20%-60%、并且更优选为20%-45%。

[0060] 对于该多孔薄膜层(层A)的平均孔径,希望的是它为 $1\mu\text{m}$ 或更小、优选为 $0.5\mu\text{m}$ 或更小、并且更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 或更小。

[0061] 对于该多孔薄膜层(层A)的厚度,希望的是它为 $50\mu\text{m}$ 或更小、优选为 $30\mu\text{m}$ 或更小、并且更优选为 $15\mu\text{m}$ 或更小。

[0062] 聚酰亚胺非织造物(层B)

[0063] 本发明的制品包含粘合到微孔薄膜(层A)上的聚酰亚胺非织造物(层B)。本发明的方法包括提供包含多根纤维的聚酰亚胺非织造物的步骤,其中这些纤维基本上由完全芳族聚酰亚胺组成。优选地,非织造织物层(层B)的孔隙率为45%或更大。更优选地,非织造织物层的孔隙率为65%或更大。

[0064] 本发明还提供一种电化学电池,该电化学电池包含本发明的制品,即粘合到作为第一电极材料与第二电极材料之间的隔膜的在此的微孔薄膜(层A)上的聚酰亚胺非织造物。

[0065] 具有所需纤维直径的非织造物可以例如但不限于通过选自下组的方法制造,该组由以下各项组成:电喷、电纺丝和熔喷。本文呈现的具体实施例中使用的非织造物已经通过电喷制备。在Kim等人的美国专利号7,618,579中描述了将聚合物溶液电喷以形成非织造物的实例,将该专利通过引用并入本文。

[0066] 适合用于本发明的聚酰亚胺非织造物是通过聚酰胺酸非织造物的酰亚胺化制备,其中该聚酰胺酸是通过一种或多种芳族二酐和一种或多种芳族二胺的反应制备的缩聚物。合适的芳族二酐包括但不限于均苯四酸二酐(PMDA)、联苯四酸二酐(BPDA)及其混合物。合适的二胺包括但不限于二氨基二苯醚(ODA)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(RODA)及其混合物。优选的二酐是PMDA,并且优选的二胺是ODA。

[0067] 在于此的聚酰胺酸非织造物酰亚胺化方法中,首先在溶液中制备聚酰胺酸;典型的溶剂是二甲基乙酰胺(DMAC)或二甲基甲酰胺(DMF)。在适用于实践本发明的一种方法中,聚酰胺酸的溶液通过电喷形成为非织造物,如下面详细描述的。

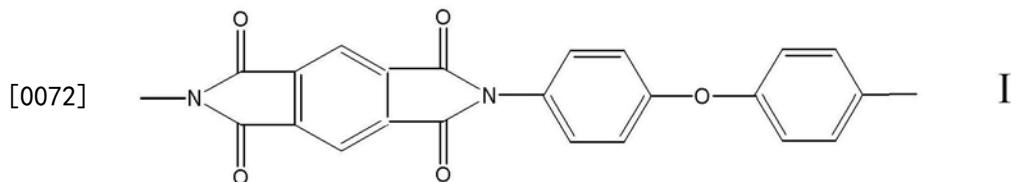
[0068] 与本领域中本领域电化学电池的非织造物隔膜中使用的溶剂可溶的聚酰亚胺不同,本发明中使用的完全芳族聚酰亚胺是高度不溶的。本领域实际工作者可以选择将聚酰亚胺溶液或聚酰胺酸溶液电喷、然后酰亚胺化。本发明的实际工作者必须首先由聚酰胺酸形成非织造物、然后将由此形成的非织造物酰亚胺化。

[0069] 如此形成的聚酰胺酸非织造物的酰亚胺化可方便地通过以下方式进行:将该非织造物加热到至少 350°C 的温度持续一段时间-优选30秒或更短-以去除残余溶剂并将足够量的聚酰胺酸材料转化为酰亚胺状态。这可以通过许多技术来完成,包括但不限于红外线加

热、空气穿透干燥(through-air drying)和使用真空烘箱。根据于此的方法的酰亚胺化导致至少90%、优选100%的酰亚胺化。在大多数情况下,分析方法示出,即使在长的酰亚胺化时间后,100%酰亚胺化也很少实现。出于实际目的,当百分比酰亚胺化对比时间曲线的斜率为零时,实现完全酰亚胺化。

[0070] 非织造物和非织造物的制备连同测试方法的描述可以在美国申请序列号 12/899,801“Multilayer Article Comprising Polyimide Nonwoven[包括聚酰亚胺非织造物的多层制品]”中找到,将该申请特此以其全文通过引用结合。

[0071] 在一个实施例中,聚酰亚胺非织造物基本上由从均苯四酸二酐(PMDA)和二氨基二苯醚(ODA)形成的聚酰亚胺纤维组成,具有由以下结构表示的单体单元,



[0073] 聚酰亚胺典型地通过形成该单体单元的缩合反应物的名称来提及。本文将遵循该实践。因此,基本上由通过结构I表示的单体单元组成的聚酰亚胺被命名为 PMDA/ODA。

[0074] 虽然在此的发明不受限于此,但据信聚合方法还可以影响电解质溶液中的聚酰亚胺行为。允许过量二酐的化学计量配置产生具有胺端基的聚酰亚胺。这些胺端基具有可与电解质溶液相互作用的活性氢。通过调节化学计量至具有稍稍过量的二酐或通过用一元酸酐如邻苯二甲酸酐封端这些胺,使那些活性氢失活,由此减少与电解质溶液的相互作用。

[0075] 多层制品

[0076] 在生产本发明的多层制品中的最后步骤包括基于粘合剂的粘合过程,由此将聚酰亚胺非织造物(层B)粘附到微孔薄膜(层A)上。有待用于该过程的粘合剂可以是在这两个层之间产生牢固粘合的任何粘合剂,而不过度地限制组合结构的渗透性或增加其电阻超过可接受的极限。用于如这种的粘合剂溶液的可能的聚合物粘结剂的实例包括但不限于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)、聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(PVdF)、羧甲基纤维素(CMC)、羧甲基纤维素钠(Na-CMC)、乙酸纤维素、间芳族聚酰胺、对芳族聚酰胺、SBR及它们的混合物。在用于产生本发明的方法中,首先将所选择的粘合剂的层施加到微孔薄膜(层A)的表面。如果需要的话,可以在施加该粘合剂的过程中在微孔薄膜下方使用载体或背板,以便对该薄膜提供额外的支撑。一旦这样施加了该粘合剂,将聚酰亚胺非织造物(层 B)放置在该粘合剂层的顶部上,该粘合剂层然后在这两个层之间产生粘合。如果需要,通过经由合适的干燥过程从该粘合剂层中去除溶剂来固化此粘合。如果使用载体板,则将需要一些进一步的处理来从该载体板上移除本发明的制品。不以防止本发明的多层制品在电池中起作用的方式改变本发明的多层制品的任何方法都可以用来完成这种分离。

[0077] 实例

[0078] 测试方法

[0079] 厚度

[0080] 聚酰亚胺非织造材料和聚烯烃微孔薄膜的厚度通过ASTM D5947-11的测试方法 D(将其特此通过引用以其全文结合)进行测量。本发明实例中使用的测试设备(D型)是具有

16mm的脚直径和50kPa的压力的Hanatek FT3精密测厚仪(Hanatek Instruments公司,东萨西克斯,英国)。使用一层非织造物片材、一层微孔薄膜或一件本发明的多层制品进行测量,其中在横向取10个单独的等距读数。样品的厚度被报告为这10个单独读数的平均值。

[0081] 离子电阻

[0082] 离子电阻是隔膜对离子流动阻力的量度,并且使用与SAE J2983中所述的技术可比较的AC阻抗技术来测量。将样品切割成四个小片(3.175cm直径)并浸入在30:70 碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯(EC/EMC)电解质中的1M的LiPF6中。使用Solartron 1287 电化学界面连同Solartron 1252频率响应分析仪以及Scribner Associates Zplot(版本 3.1c)软件测量隔膜电阻。测试电池具有与润湿的隔膜接触的5.067平方厘米的电极面积。在5mV的AC振幅和10Hz至100,000Hz的频率范围下进行测量。由分析仪产生的奈奎斯特图中的高频截距是被测材料的电阻(以欧姆计)。将该隔膜电阻(欧姆)乘以电极面积(5.067平方厘米)以确定离子电阻(以ohm-cm²计)。该程序是对一层隔膜进行的,并且然后将第二片堆叠在第一层的顶部上,并且重复该程序。然后将第三片和第四片添加到该堆叠体中,其中在每次添加后重复电阻测量程序。然后将第一次测试与第二次测试、第二次测试与第三次测试以及第三次测试与第四次测试之间的电阻差异的平均值报告为样品的总体电阻。

[0083] 基重

[0084] 基重是根据ASTM D3776确定的并以g/m²计报告。对于该测试,使用两个模具之一从片材上切下四片材料。用于该测试的标准模具是100mm×100mm。在其中样品的宽度太小以至于不能容纳这种尺寸的模具的情况下,使用60mm×60mm的模具。这符合ASTM D3776中对于总样品面积之130cm²的要求。另外,样品跨越该片材是等距的,使得没有样品比样品宽度的10%更靠近该片材的边缘。然后使用梅特勒 - 托利多(Mettler Toledo)实验室天平确定每片的质量。每片的基重通过将每片的质量除以该模具的面积来计算。样品的基重被报告为这四个读数的平均值。

[0085] 孔隙率

[0086] 通过将样品的以g/m²计的基重除以以g/cm³计的聚合物密度并且除以以微米计的样品厚度并且乘以100并且随后用100%减去来计算孔隙率,即百分比孔隙率=100- 基重/(密度×厚度)×100。

[0087] 弗雷泽透气度

[0088] 聚酰亚胺非织造物(层B)的透气度根据通过引用以其全文并入本文的ASTM名称D737-04,“Standard Test Method for Air Permeability of Textile Fabrics[纺织品的透气度的标准测试方法]”进行测试。将单个样品放入TEXTEST FX 3300透气度测试仪(Textest Instruments公司,瑞士)的保持器中,并且通过测量为38.3cm²的样品面积抽取空气,使得跨越该样品的压降为至少125Pa(0.125kPa)。将产生这种压降所需的以ft³/min(cfm)计的空气流速记录为弗雷泽透气度,其中单位为cfm/ft²。对于聚酰亚胺非织造物(层B)的透气度,有必要使用该测试方法,因为该层太多孔以至于不能用在微孔薄膜(层A)上或本发明的多层制品上使用的相同方法进行测试。然而,如果聚酰亚胺非织造物(层B)已经过度固结(定义为具有小于或等于1.0cfm/ft²的弗雷泽透气度),则反而使用格利(Gurley)透气度方法(参见下文)。

[0089] 格利透气度

[0090] 对于本发明的多层制品和微孔薄膜(层A)以及已经充分固结(定义为具有小于或等于 $1.0 \text{ cfm}/\text{ft}^2$ 的弗雷泽透气度)的聚酰亚胺非织造材料(层B)的任何样品,根据TAPPI T 460-2“Air Resistance of Paper[纸的空气阻力](格利方法)”(通过引用以其全文并入本文)测试透气度。将单独的样品放入自动透气度测定仪型号4340(格利精密仪器公司(Gurley Precision Instruments),特洛伊,纽约)的保持器中,并且迫使空气通过该样品的0.1平方英寸或0.645平方厘米的面积,通过软件重新计算为1 平方英寸或6.45平方厘米。将用于100 (cm^3) 空气通过样品所需的以秒计的时间记录为格利透气度,其中单位为(s/100 cm^3 或s/100cc)。

[0091] 拉伸强度

[0092] 如本文所用的“拉伸强度”是指根据ASTM D5035-06,“Standard Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics[纺织品的断裂力和伸长率的标准测试方法](带状法)”(带状法)的测试。对于切成 $50 \times 250\text{mm}$ 带并在拉伸测试机中以 $50\text{mm}/\text{min}$ 与 $70\text{mm}/\text{min}$ 之间的速率以 200mm 的标距长度拉伸直到断裂的样品确定拉伸强度。调整该速率以便以20秒的断裂平均时间为目。

[0093] 酰亚胺化程度

[0094] 本发明的聚酰亚胺非织造材料(层B)的酰亚胺化程度根据指定的位点实验室程序进行测试。在该程序中,使用 $60\text{mm} \times 60\text{mm}$ 的模具从聚酰亚胺非织造材料样品上切下三片。然后使用Perkin Elmer Spectrum 100T光谱仪及其相关软件,通过FT-IR光谱测定法分析每一片。该光谱仪被配置为用于使用在从 650cm^{-1} 至 $4,000\text{cm}^{-1}$ 的波长范围内的激光进行样品的一系列扫描。然后使用光谱仪软件中的宏来检查由该扫描产生的谱图并计算在 1375cm^{-1} 处的峰高度与在 1500cm^{-1} 处的峰高度的比率。将该比率定义为样品的酰亚胺化程度。对于从聚酰亚胺非织造材料切割的三片中的每一片重复该程序,并且将该样品的酰亚胺化程度报告为这三次测试的结果的平均值。如果如通过该程序测量的酰亚胺化程度大于或等于0.53,则认为该样品已被完全酰亚胺化。

[0095] 孔径

[0096] 本发明多层制品以及构成该制品的单独层的平均孔径(也称为平均流量孔径)和最大孔径(也称为泡点)根据ASTM F316通过使用CFP 2100 AE毛细管流动孔径分析仪来确定。在此测试中,从样品上切下三片圆形的材料,其中每个圆具有一英寸的直径。然后将每片放入该孔径分析仪中,用规定的润湿液覆盖,并按之前提到的ASTM 标准规定的设置使空气穿过该材料。然后在此过程期间通过孔径分析仪软件产生的图用于计算该样品的平均流量孔径和泡点。然后对于从该样品上切下的另外两片重复该测试,并将该样品的平均流量孔径和泡点报告为来自这三次测试的结果的平均值。

[0097] 接触角

[0098] 使用Kruess DSA100液滴形状分析仪测量本发明的粘合剂溶液相对于微孔薄膜(层A)的接触角。在该测试中,将单滴测试溶液(在这种情况下为本发明的粘合剂溶液)置于希望的基底(在这种情况下为微孔薄膜(层A))上。在该测试期间,如果测试溶液渗透穿过该微孔薄膜,将PET薄膜置于该微孔薄膜下方以保持仪器的清洁度。然后使用液滴形状分析仪捕获如此施加到微孔薄膜上的液滴的形状的图像,并使用分析仪软件来计算液滴的侧面与微孔薄膜的表面(正好该液滴接触这个表面的地方)之间的角度。取决于所得图像的分辨

率,对粘合剂溶液的每个样品进行三到四次这样的测量。将该粘合剂溶液的最终接触角记录为通过这些测试收集的接触角范围的中点。

[0099] 电化学电池测试-倍率能力

[0100] 借助Maccor系列4000电池测试仪(Maccor公司,塔尔萨(Tulsa),OK 74107)在环境温度下进行电化学电池的倍率性能测试。该测试在具有氩气气氛的封闭的干燥手套箱中进行。首先使该电池经受三次额外的经调整的化成循环,其中以1.0mA电流充电至4.2V,并以2.5mA电流放电至2.75V。在每个半循环之间提供15分钟的搁置时间(rest period)。在最后的搁置时间之后,将该电池以1.0mA的电流再一次充电至最高达4.2V,并且然后开始该测试的变化倍率部分。在该测试的此部分期间,将电池按以下顺序以一系列不同电流(“倍率”)放电至2.75V:37.5mA (15C)、30mA (12C)、22.5mA (9C)、15mA (6C)、7.5mA (3C)、2.5mA (1C)、1.25mA (0.5C)、0.625mA (0.25C)和0.417mA (0.17C)。在每个倍率下在电池放电之间提供两个小时的搁置时间。在每个倍率下放电之后以mAh计来测量电池的容量。然后可以如所希望的从这些数据计算容量损失统计数据。计算的确切的统计数据,例如第一不可逆损失和一定倍率之后的不可逆损失,取决于被测试的确切电池。在0.417mA电流下的最后放电步骤之后,再次使电池经受三次经调整的化成循环(在测试开始时对其进行的)。

[0101] 电化学电池测试-长期循环

[0102] 借助Maccor系列4000电池测试仪(Maccor公司,塔尔萨,OK 74107)在环境温度下还进行了电化学电池的长期循环测试。该测试在具有氩气气氛的封闭的干燥手套箱中进行。在上述倍率性能测试之后,使每个电池经受75次的在1.0mA下充电至4.2V并在2.5mA下放电至2.75V的循环,其中在每个半循环之间的搁置时间为10分钟。4.2V的值是每个充电步骤的期望目标,但是在电池的电压没有达到该目标值的情况下,还将20小时的时间限制加于每个充电步骤上。一旦电池电压达到4.2V的目标值或一旦该时间限制已经期满,则测试进入下一个放电步骤。记录每个循环的充电和放电容量(以mAh计)。

[0103] 样品制造

[0104] 聚酰胺酸溶液的制备

[0105] 由贺利氏贵金属(Heraeus Precious Metals)在其俄亥俄州万达利亚(Vandalia, OH)的工厂为杜邦公司(DuPont)制备此溶液。将4,4'-二氨基二苯醚(ODA)加入到二甲基甲酰胺(DMF)中并且然后将所需量的均苯四酸二酐(PMDA)加入到该混合物中。然后在室温下搅拌反应物以便形成聚酰胺酸(PAA)溶液。选择三种原成分(PMDA、ODA和DMF)的量和混合程序的步骤以产生具有23.0%-24.0%范围内的固体浓度和在70-80泊范围内的粘度(当在25°C测量时)的最终溶液。

[0106] 聚酰亚胺纳米网的制备

[0107] 然后根据美国公开专利申请号2005/0067732(将其特此通过引用以其全文并入本文)中描述的方法将如此制备的聚酰胺酸溶液电喷成纤维网。然后将如此产生的聚酰胺酸非织造材料酰亚胺化并压延以在粘合剂粘合过程之前达到最终的结构。酰亚胺化是通过将聚酰胺酸非织造物在具有真空转鼓的空气穿透干燥器中暴露于350°C的温度来实现,其中停留时间由在给定的聚合物通过量下产生所希望的基重所需的线速度设定。压延步骤通过使聚酰亚胺非织造材料穿过包括不锈钢顶部\加热辊和复合材料底部辊的辊隙,在三组可能的压延条件-低、中等和高-之下完成。这些设置汇总于下表1中。

[0108] 表1

[0109]

压延水平	压延机温度 (°C)	压延机辊隙压力 (PLI)
低	60	300
中等	100	180–300
高	95–200	1000–2000

[0110] 微孔薄膜(层A)的制备

[0111] 本文披露的实例中使用的微孔薄膜(层A)是由临邑Gelon新型电池材料有限公司(Linyi Gelon New Battery Materials Co.,LTD) (中国山东)获得的单层聚乙烯微孔薄膜。它是通过用于生产微孔薄膜的湿法制备的，并且具有下表所示的特性。这些特性是使用上述测试方法确定的。

[0112] 表2

[0113]

特性	值
基重 (gsm)	9.28
孔隙率 (%)	38.5
格利AP (s/100cc)	264.7
电阻 ($\Omega \text{--cm}^2$)	1.49
厚度 (μm)	16.6

[0114] 多层制品的制备

[0115] 然后使用基于粘合剂的涂覆过程将已如上所述制备的聚乙烯微孔薄膜(层A)和聚酰亚胺非织造网(层B)组合以便产生本发明的多层制品。用于该过程的粘合剂包含羧甲基纤维素钠(以下称为Na-CMC)、正丙醇和去离子水的混合物。

[0116] 通过简单的混合程序来制备该溶液。首先，将所需量的去离子水称重放入混合容器中，并且然后搅拌该水。其次，称出所需量的Na-CMC，并且然后将其在搅拌器仍在运转的同时缓慢加入到该去离子水中。注意避免将Na-CMC直接添加到由搅拌器产生的涡旋的中心。然后覆盖该容器并且剧烈搅拌去离子水和Na-CMC的混合物，直到所有的Na-CMC溶解。一旦实现这一水平的溶解，称出所需量的正丙醇并将其加入到该混合容器中—再次在搅拌器仍在运转的同时并且同时避免由搅拌器引起的涡旋的中心。在彻底地搅拌该混合物以混入正丙醇后，允许完成的溶液静置持续一段时间以允许溶液瓶装前任何气泡消散。

[0117] 用于施加该粘合剂溶液以产生本发明的多层制品的涂覆技术是使用由弗龙捷工业技术公司(Frontier Industrial Technology, Inc.)制造的DynaCoat实验室规模的狭缝式涂覆机的狭缝式转移涂覆。

[0118] 在该涂覆过程中，第一步骤包括使用上述狭缝式涂覆机将一层粘合剂粘合溶液施加到载体板(在本发明的情况下PET薄膜)上，并且然后将聚乙烯微孔薄膜(层A)铺放到该湿粘合剂层上。干燥后，将已固定到PET薄膜载体板上的聚乙烯微孔薄膜(层A)再次穿过狭缝式涂覆机进行该过程的第二遍。在这遍中，将第二层粘合剂粘合溶液施加在该聚乙烯微孔薄膜(层A)的顶部上，并且然后将聚酰亚胺非织造材料(层B)铺放在湿粘合剂的顶部上，使得这两个层相互粘合。干燥后，然后将如此粘合在一起的材料从PET薄膜载体板上分离，产生本发明的多层制品。下表示出了用于粘合剂粘合过程的此变体的粘合剂溶液和涂覆步骤的特征。本文示出的浓度是在溶液的共混过程中通过使用实验室天平测量出每种成分的

所需部分而设定的。

[0119] 表3

[0120]	两遍过程的涂覆变量	第一遍	第二遍
	Na-CMC (wt %)	0.5%	1.0%
	正丙醇 (wt %)	12.5%	12.5%
	去离子水 (wt %)	87.0%	86.5%
	粘合剂涂覆的湿膜厚度 (μm)	9.40	46.6

[0121] 电化学装置的制备

[0122] 本发明的多层制品还用于构建电化学装置,该电化学装置被设计成代表锂二次电池以便证明该制品用作此类装置中的功能隔膜的能力。为此目的使用可商购零件组装纽扣电池(类型CR2032)。这些纽扣电池提供了一种电化学装置,该电化学装置具有由不锈钢壳体和用于所述壳体的不锈钢盖构成的外壳,其中该不锈钢盖还含有聚丙烯垫片。为了制备纽扣电池的组件,将所需的负极和正极材料连同本发明的多层制品在真空烘箱中在90°C下干燥12小时。该纽扣电池的内部于是包括电解质(在下一段落中描述)和至少部分浸入该电解质中的材料堆叠体。该材料堆叠体进一步包括第一不锈钢间隔盘、负极集电体(围绕微玻璃纸折叠的铜箔)、与该负极集电体导电接触的负极材料(铜箔上的碳负极)、与该负极材料离子导电接触的正极材料(在铝箔上的LiCoO₂正极)、布置在该负极材料与该正极材料之间并与其接触的多孔隔膜(本发明的多层制品)、与该正极材料导电接触的正极集电体(围绕微玻璃纸折叠的铝箔)、第二不锈钢间隔盘和最后不锈钢波形垫圈。将该材料堆叠体连同电解质组装在以上提及的不锈钢壳体内,并且然后用聚丙烯垫片和不锈钢盖密封该壳体。除了电解质和多孔隔膜之外的用于该电化学装置的所有零件均从Hoshen公司获得。

[0123] 在该电化学装置的一个实施例中,该装置是锂离子电池,其中液体电解质包含有机溶剂和可溶于其中的锂盐。在另一个实施例中,该锂盐是LiPF₆、LiBF₄或LiClO₄。在还另一个实施例中,该有机溶剂包含一种或多种碳酸烷基酯。在还另一个实施例中,该一种或多种碳酸烷基酯包含碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合物。盐和溶剂浓度的最佳范围可以根据所使用的具体材料和预期的使用条件而变化;例如根据预期的操作温度。在上述本发明电化学装置的实施例中,用于电解质的溶剂为70体积份的碳酸亚乙酯和30体积份的碳酸二甲酯,并且用于电解质的盐为LiPF₆。该电解质溶液从福禄公司(Ferro)获得。

[0124] 由于电解液与水反应,在具有氩气气氛的干燥“手套箱”中进行电池组装。水分会导致LiPF₆水解成HF,HF可能降解电极并且不利地影响电池性能。

[0125] 制备这种电化学电池中的最后步骤是化成步骤,其是所必需的以便激活电池中的工作材料。对于大多数锂离子化学物质来说,这涉及在负(碳)电极上产生SEI(固体电解质界面)层。这是钝化层,其对于保护锂化碳与电解质进一步反应是必要的。该步骤使用Maccor系列4000电池测试仪(Maccor公司,塔尔萨,OK 74107)进行。使如上所述组装的每个电池经受三次充电至4.2V并且然后放电至2.75V的完整化成循环,其中每个步骤在0.25mA的电流下进行。4.2V的值是每个充电步骤的期望目标,但是在电池的电压没有达到该目标值的情况下,还将25小时的时间限制加于每个充电步骤上。一旦电池电压达到4.2V的目标值或一旦该时间限制已经期满,则化成循环进入下一个放电步骤。在每个半循环之间提供10分钟的搁置时间。在完成最后的搁置时间之后,电池被认为准备好用于电化学性能测试。

[0126] 结果

[0127] 下面的四个表给出了本发明多层制品的成功实例以及相关对比实例的描述。第一个表呈现了在这些实例中用作层B的聚酰亚胺非织造材料的特性。该表中所示的特性是在粘合剂粘合过程之前的聚酰亚胺非织造物层的那些特性。第二个表呈现了用于将该聚酰亚胺非织造物(层B)粘合到该聚乙烯微孔薄膜(层A)上的粘合剂涂覆工艺的关键细节。它还示出了所产生的多层结构的关键性最终特性。这些特性证明了这些实例的成功或失败。第三个和第四个表呈现了在用本发明的多层制品制成的电化学电池上进行的倍率性能测试和长期循环测试的结果，该多层制品作为用于该电池的隔膜被包括。为了比较，这些结果还示出了用标准聚烯烃微孔薄膜作为隔膜制成的电化学电池的性能。第三个和第四个表一起示出了本发明的多层制品作为电化学电池中的隔膜是足够的。适用于这些表的一些定义是：

[0128] “PI”=聚酰亚胺(如在聚酰亚胺非织造网(层B)中

[0129] “细”纤维=非织造物，其中纤维具有在400–500nm范围内的直径

[0130] “粗”纤维=非织造物，其中纤维具有在600–700nm范围内的直径

[0131] AP=透气度(如上面“测试方法”中定义的弗雷泽或格利)

[0132] “低”粘附性=层能够很容易地以大片或整片分离，而不会对任一层造成物理损坏。微孔薄膜上没有留下PI纤维残留物。

[0133] “中等”粘附性=层能够分离，但不是对一个或两个层没有一些物理损坏。作为整片分离层是困难的。显著量的PI纤维残留物留在微孔薄膜上。

[0134] “高”粘附性=层不能分离-以整片或其他方式-对一个或两个层(尤其是 PI层)没有显著的物理损伤。在尝试分离层期间，很大部分的PI层留下。

表 4 - 用于本发明实例的聚酰亚胺非织造物（层 B）的特性

[0135]

样品编号	PI纤维尺寸	PI压延	基重 gsm	厚度 μm	弗雷泽 AP cfin/ft ²	格利 AP s/100 cc	孔径		孔隙率 %	电阻 Ω·cm ²
							平均 μm	最大值 μm		
实例 1	粗	低	3.75	13.4	52.6		5.3	8.1	80.4%	0.33
实例 2	细	低	4.03	16.8	10.6		2.1	3.1	83.2%	0.35
实例 3	细	中等	8.89	18.1	2.5		1.6	2.3	65.7%	0.59
对比 A	粗	高	5.35	15.4		2.0	1.2	2.5	75.7%	0.59
对比 B	细	高	12.21	16.7		12.2	0.5	0.9	48.9%	1.33
对比 C	细	高	16.11	22.0		24.6	0.4	0.8	48.7%	1.15
对比 D	细	低	4.03	16.8	10.6		2.1	3.1	83.2%	0.35
对比 E	粗	中等	9.30	22.7	6.5		3.1	4.4	71.3%	0.51
对比 F	粗	低	3.75	13.4	52.6		5.3	8.1	80.4%	0.33

表5-本发明多层制品的关键涂覆设置和最终特性

[0136]

样品	涂覆过程	涂覆湿膜厚度(μm)	Na-CMC的干负载(g/m ²)	最终双层的电阻(Ω·cm ²)	由于涂覆造成的总电阻增加(s/100 cc)	最终双层的格利增加	由于涂覆造成的格利增加	涂覆厚度比率	PE对PI的粘附性等级
1	两遍	46.6	0.47	2.69	0.87	306.7	42.0	1.6	高
2	两遍	46.6	0.47	2.28	0.43	327.1	62.4	1.4	中等
3	两遍	46.6	0.47	2.52	0.44	311.0	46.3	1.3	中等
A	两遍	45.7	0.46	4.89	2.81	430.3	165.6	1.4	中等
B	两遍	45.7	0.46	4.57	1.75	418.0	153.3	1.4	低
C	两遍	45.7	0.46	5.09	2.45	378.9	114.2	1.2	低
D	两遍	93.1	0.93	3.12	1.28	466.1	201.4	2.8	高
E	两遍	93.1	0.93	3.12	1.11	379.3	114.6	2.4	高
F	两遍	23.1	0.23	2.83	1.01	373.9	109.2	0.8	低

[0137] 表6-使用本发明的多层制品作为隔膜的电化学电池的倍率性能数据

电池编号	初始容量 (mAh)	在 15C 倍率下 的容量百分比	在 6C 倍率下 的容量百分比	在 1C 倍率下 的容量百分比	在 0.25C 倍率 下的容量百分比
聚烯烃微孔薄 膜 (对照)	2.87	21%	90%	99%	100%
实例 1 - 电池 1	2.87	22%	92%	99%	100%
实例 1 - 电池 2	2.86	27%	93%	99%	100%
实例 1 - 电池 3	2.89	25%	93%	99%	100%
实例 1 的电池 的平均值	2.87	25%	92%	99%	100%

[0138] 表7-使用本发明的多层制品作为隔膜的电化学电池的长期循环数据

电池编号	初始容量 (mAh)	第一次循环后 的不可逆容量 损失 (%)	在 25 个循环 后的容量损 失 (%)	在 50 个循环 后的容量损 失 (%)	在 75 个循环 后的容量损 失 (%)
聚烯烃微孔薄 膜 (对照)	2.96	11%	5.6%	7.3%	8.4%
实例 1 - 电池 1	2.99	11%	5.4%	7.0%	8.2%
实例 1 - 电池 2	2.96	10%	5.9%	7.2%	8.2%
实例 1 - 电池 3	2.98	12%	5.4%	7.0%	8.0%
实例 1 - 电池 4	2.89	11%	5.9%	7.5%	8.8%
实例 1 的电池 的平均值	2.96	11%	5.6%	7.2%	8.3%

[0141] 结果讨论

[0142] 成功的多层隔膜必须展示出在构成隔膜的层之间的适当的粘附性并且还必须示出适当的渗透性,使得最终结构的电阻是可接受的。就粘附性而言,这些层应该至少足够紧密地粘附,使得它们不能通过普通的片材处理技术分离-为了本发明的目的,这被定义为中等粘附性。此外,当在电化学电池中用于该目的时,本发明的多层制品的成功实例还必须能够适当地作为隔膜起作用。

[0143] 在实例1-3的情况下,与对比实例相比,基础PI结构的特性和施加的粘合剂的量在引起隔膜的特性改善的范围内。

[0144] 以上数据示出,用于产生实例1的PI非织造物层具有比实例2和3的情况下观察到的显著更高的渗透性和平均孔径。即使这些实例的特性跨越了这样的范围,但是上述数据还显示,在所有三种情况下,多层结构的最终电阻不超过 $2.69 \Omega \cdot \text{cm}^2$,并且由于粘合剂造成的电阻增加不超过 $0.94 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此外,这些数据显示,虽然对于所有三个成功实例,两个层之间的粘附性水平为中等或更好,但显示最低渗透性和孔径的两个实例-实例2和3-还显示了四个成功实例的最低粘附性。因此,渗透性和孔结构的任何进一步降低会导致层之间的不适当的粘附性水平。这表明在实例的此范围中发现的粘合剂和PI非织造物特性的组合足以满足所需的性能目标。

[0145] 之前两个表中的对比实例A-F展示了刚刚讨论的特性和粘合剂极限的关键变化,

其进一步支持了这些极限的有效性。在对比实例A-C的情况下,如在成功实例中使用的,在聚乙烯微孔薄膜(层A)与聚酰亚胺非织造物层(层B)之间施加与由涂覆厚度比率定义的相同相对量的粘合剂溶液。然而,最终的多层结构的电阻和由于施加粘合剂造成的电阻增加都远高于可接受的极限。对于此的原因可以通过检查在粘合剂粘合步骤之前的聚酰亚胺结构的特性看出。对于对比实例A-C,与成功实例相比,该层的固结水平大大增加。这通过以下证实:这些样品的孔径低于 $1.5\mu\text{m}$ -并且在对比实例B和C的情况下低于 $1.0\mu\text{m}$ 。另外,这三个样品的渗透性必须通过格利方法测试,因为PI结构中的孔太小而不允许使用弗雷泽方法。其结果是,对于对比实例A-C,粘合剂粘合之前的PI结构的平均电阻($1.02\Omega\text{-cm}^2$)显著高于成功实例的平均电阻($0.42\Omega\text{-cm}^2$)。由于如给予成功实例的,将相同量的粘合剂施加到这些对比实例,并且由于对于这些对比实例的聚乙烯微孔薄膜的电阻也是相同的($1.49\Omega\text{-cm}^2$),所以粘合之前的PI结构的更高电阻将然后导致最终多层结构的不可接受地高的电阻。这正是对比实例A-C中所示的,其中多层结构的电阻不小于 $4.57\Omega\text{-cm}^2$,并且由于施加粘合剂造成的电阻增加不小于 $1.75\Omega\text{-cm}^2$ 。此外,本发明的层之间的粘附性在对比实例B和C中被评定为不可接受的,这些对比实例也是具有最低渗透性和孔径的两个对比实例。

[0146] 这些数据清楚地示出了意想不到的结果,即,如果粘合剂粘合步骤之前的PI非织造物层的结构比实例1-3所示的更加固结,则得到的多层制品将不是成功的样品。

[0147] 另一方面,对比实例D-F展示出在成功实例中使用的粘合剂的量的适当性。以上数据示出,在对比实例D-F中使用的在粘合之前的聚酰亚胺非织造物层的特性实际上在被实例1-3证实是适当的相同范围内。然而,施加到对比实例D和E(平均涂覆厚度比率为2.6)的粘合剂的相对量大致是施加到成功实例(平均涂覆厚度比率为1.4)的量的两倍。在层之间存在的粘合剂量大致加倍的情况下,由于粘合剂的存在造成的电阻增加也大致加倍-从实例1-3的 $0.58\Omega\text{-cm}^2$ 平均值到对比实例D和E的 $1.20\Omega\text{-cm}^2$ 平均值。这种附加的粘合剂引起多层制品的最终电阻($3.12\Omega\text{-cm}^2$)和由于粘合剂造成的电阻增加远超出可接受的极限。

[0148] 对比实例D和E的层A与层B之间的粘附性显著改善,但是鉴于还不满足电阻的临界特性极限,这是不能容忍的。在对比实例F的情况下,施加到微孔薄膜上的粘合剂溶液的量大致是在实例1-3中使用的量的一半。可以示出,该量相当于具有0.5 wt%的Na-CMC含量的粘合剂溶液。尽管对比实例F的多层制品的电阻在所需极限内,但微孔薄膜与聚酰亚胺非织造物之间的粘附性被评定为太低。这表明对比实例F中不存在足够的固体粘合剂以将本发明的层彼此适当地固定。

[0149] Na-CMC粘合剂的干负载是存在于本发明多层制品的层A与层B之间的粘合剂的量(以克计)。表5中的数据显示,对于本发明的成功实例,多孔薄膜的被覆盖区域中的干负载在约0.30克/平方米(g/m²) - 0.90g/m²的范围内。当粘合剂的量低于该范围时(参见对比实例F),层之间的粘附性是不可接受的。当粘合剂量高于此范围时(参见对比实例D和E),层之间的粘附性是可接受的,但最终结构的电阻是不可接受的。在对比实例A-C的情况下,Na-CMC的干负载在该范围内,但是如前指出的,这并不重要,因为起始聚酰亚胺层在粘合之前过于固结。这导致这三个对比实例的电阻是不可接受地高的。

[0150] 考虑到这些发现,可以得出结论,本发明的多层制品的成功实例必须具有在上面的表中的由实例1-3指定的范围内的在粘合之前的聚酰亚胺非织造物层的特性和粘合剂溶液的量二者。这些范围汇总在下面的权利要求书部分中。

[0151] 收集以上表6和7中的数据以证明本发明的多层制品作为电化学电池内的隔膜的性能。首先使用单层聚烯烃微孔薄膜(Celgard® 2300)作为隔膜来组装对照电池,以便具有使用本发明的现有技术的隔膜的实例。然后使用该电池作为性能标准,通过该性能标准将判断使用本发明的多层制品作为隔膜制成的电池的适当性。表6和表7的第二列中的数据显示,这些电池在两个测试期间展示出与对照电池相同的初始容量(对于倍率性能测试为2.87mAh,对于长期循环测试为2.96mAh)。此外,表6中的其余数据显示,与对照电池(在6C下为90%,并且在15C下为21%)相比,这些电池还示出在高充电倍率下剩余的类似量的容量(在6C下为92%,并且在15C下为25%)。表6中的数据还显示,使用本发明的多层隔膜制成的电池展现出与在对照电池的情况下观察到的在较低充电倍率下剩余的相同量的容量(在0.25C下为100%并且在1C下为99%)。此外,表7中的其余数据显示,这些电池表现出与由对照电池表现出的(在75个循环后为8.4%)在长期循环测试期间的几乎相同的容量降低(在75个循环后为8.3%)。这些数据显示,本发明的多层制品的成功实例确实足以用作充分发挥作用的电化学电池内的隔膜。

[0152] 醇的影响

[0153] 本发明多层制品的所有样品均使用正丙醇作为粘合剂溶液中的醇。该溶液中正丙醇的浓度为12.5%。然而,检查了几种其他类型和浓度的醇的润湿行为。从这些尝试的观察提供了对什么类型的醇必须用于该溶液以及所需浓度的指导。

[0154] 使用异丙醇和甲醇的测试显示这些溶液不会在PE薄膜上湿润。它们在用#20刮涂棒(drawdown rod)在微孔薄膜上铺展开后立即去润湿,表明低于C3的醇不会产生具有充分润湿行为的溶液,并且也显示成功的C3醇不能是异丙醇。

[0155] 用#3刮涂棒将5%正丙醇、2%聚乙烯吡咯烷酮和93%去离子水的溶液施加到微孔薄膜上。运行另一个测试,其中还使用#3刮涂棒将10%正丙醇、2%Na-CMC和88%去离子水的溶液施加到微孔薄膜上。在这两种情况下,溶液未能在微孔薄膜上恰当地湿润,并开始成珠,表明没有足够高的醇含量的溶液不可能恰当地湿润。在根据用于该溶液的通常混合程序混合之后,15%正丙醇、1%Na-CMC和84%去离子水的溶液用亥格曼量规(Hegman gauge)进行测试。该亥格曼量规测试显示溶液中未溶解的Na-CMC颗粒的数量显著增加,这将阻止在粘合剂粘合过程期间形成光滑的湿薄膜。其结果是得出结论:Na-CMC粘合剂可能不能充分溶解于具有过高的醇含量的粘合剂溶液中。

[0156] 鉴于这些发现,对溶液的总体组成对溶液的润湿性的影响进行了额外的研究,以阐明组合物的可接受范围,特别是关于醇的浓度。对于该研究,制备Na-CMC粘合剂溶液的几种共混物,其跨越0.5wt%-2.0wt%的Na-CMC和0wt%-25wt%的Na-CMC的组成范围。然后使用上述方法测量在这些范围内的所选共混物相对于聚乙烯微孔薄膜的接触角(参见下表8)。将PET背板放置在该微孔薄膜下面用于支撑。此外,使用刮涂棒将在这些范围内的几种溶液共混物涂覆到本发明的聚乙烯微孔薄膜(层A)的带上。然后测量这些样品的电阻并相对于醇含量作图。本研究的目标是确定在什么点增加的醇含量将降低溶液的接触角(并且因此增加润湿性),足以使该溶液渗入聚乙烯微孔薄膜的本体结构中。在此点,微孔薄膜的渗透性将显著降低,因此导致样品的电阻的快速增加。这将然后阻止本发明所得到的多层制品满足上述可接受的标准,这也将意味着如此定义的醇含量水平将充当描述成功的粘合剂溶液的适当极限。该研究的结果在图1和表8中示出。

[0157] 表8-本发明的溶液在聚乙烯微孔薄膜(具有PET背衬)上的接触角

	0.5% Na-CMC	1.0% Na-CMC	2.0% Na-CMC	3.0% Na-CMC	平均值
[0158]	9.25%正丙醇			86.0	86.0
	10%正丙醇	85.0	95.5	88.0	91.5
	12.5%正丙醇	68.5	69.0		68.8
	15%正丙醇	51.5	55.5		53.5

[0159] 图1显示,一般来说,当溶液的醇含量超过15%时,聚乙烯微孔薄膜的涂覆样品的电阻开始显著增加,表明微孔薄膜的渗透性开始显著下降。表8中的数据显示这些溶液的接触角开始接近50°。为了接触角测试的目的,小于90°的角度被定义为“润湿”,其中随着接触角减小,润湿的量或易润湿性增加。这表明,对于这些溶液所观察到的接触角(大约50°)是对于该溶液的这种特性的可接受的下边界,因为在此点,粘合剂溶液的润湿性已增加到足以引起溶液开始填充微孔薄膜的孔,尽管该溶液实际上仍然被认为是润湿该薄膜。

[0160] 在此范围的另一端,表8中的数据显示,在醇含量为9.25%和10%时制成的溶液的接触角显著增加,并且接近90°C的极限,此时该溶液将被认为是非润湿的。在一些情况下,接触角实际上超过了90°。如以上“醇的影响”部分中所讨论的,观察到,具有10%的醇含量的本发明的溶液将在微孔薄膜上成珠,而不是将其润湿。表8中的数据解释了为什么会发生这种情况-也就是说,此种溶液的接触角可能接近或超过90°,在这种情况下,溶液将不再润湿薄膜的表面。此外,图1中的数据显示,在这些醇含量水平下,用此种溶液涂覆的聚乙烯微孔薄膜带的电阻与没有任何涂覆时观察到的电阻相比没有显著增加,表明粘合剂溶液没有浸入微孔薄膜的本体结构中而足以引起电阻的显著增加。这些数据表明,对于这些溶液观察到的接触角(大约90°)是对于该溶液的这种特性的可接受的上边界,因为在这一点,溶液的润湿性变得足以允许该溶液润湿微孔薄膜的表面而还没有开始渗入该薄膜的本体结构中。

[0161] 图1和表8中看出的与这种说法的不一致的是2.0%Na-CMC溶液的情况。在该情况下,电阻的增加在5%与10%之间(而不是高于15%)的醇含量时发生。然而,表8中的数据显示2%Na-CMC和10%正丙醇的溶液具有88°的接触角。这在认为溶液充分润湿微孔薄膜的范围内。如上所述,电阻过度增加的原因是,用于该测试的样品是由聚乙烯微孔薄膜的单层带制成的。在本发明的多层制品的实践中,在施加粘合剂之后,通常将聚酰亚胺非织造材料层(层B)置于该薄膜的顶部上。这将引起一部分粘合剂浸入聚酰亚胺非织造材料中。然而,在本发明的测试情况下,没有聚酰亚胺非织造材料层存在,因此所施加的任何粘合剂将完全留在聚乙烯微孔薄膜的表面上。这可能说明在用2%的Na-CMC溶液制得的图1中样品的情况下看到的电阻的早期增加。如果将具有在结果讨论中的其他地方描述的成功实例的特性的聚酰亚胺非织造材料层施加到涂覆有该溶液的薄膜上,同时接触角在之前定义的范围内,那么很可能如此形成的多层制品将是本发明的额外的成功实例。

[0162] 考虑到这些数据,可以得出结论,用于本发明多层制品的成功的粘合剂溶液将具有在微孔薄膜上的在50°至90°的范围内的接触角。只要满足这些极限和贯穿结果讨论部分描述的其他特征,Na-CMC的浓度可以根据需要变化。

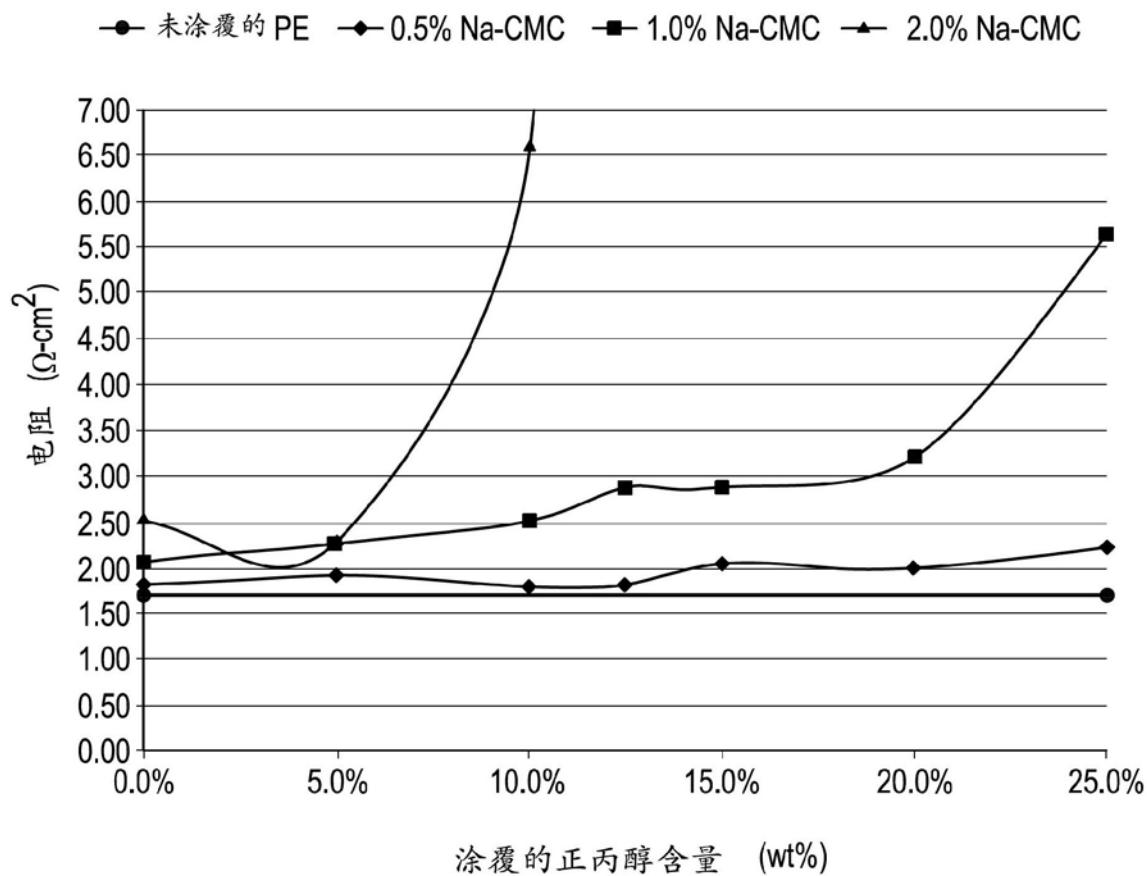


图 1