



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101044643 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 16

(21) 申请号 200480015196. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2004. 05. 28

H01M 2/16 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/476, 446 2003. 06. 06 US

(56) 对比文件

CN 1362892 A, 2002. 08. 07,

JP 特开 2002-226639 A, 2002. 08. 14,

JP 特开平 10-249974 A, 1998. 09. 22,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005. 12. 01

审查员 高天柱

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/017065 2004. 05. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02005/001956 EN 2005. 01. 06

(73) 专利权人 阿姆泰克研究国际公司

地址 美国俄勒冈州

(72) 发明人 R·W·佩卡拉

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民

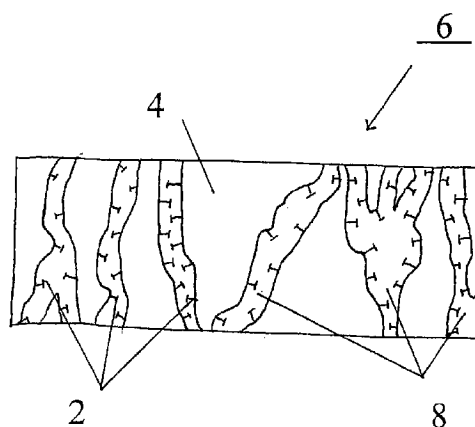
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

含有活性功能基团的电池隔离板

(57) 摘要

电池隔离板 (16) 具有热关断机制, 并显示出优异的机械性质和低电阻特性。电池隔离板 (16) 包括除水和 / 或除酸材料, 该材料具有活性功能基团 (2), 活性功能基团 (2) 与电池中的水或酸发生化学反应, 以除去水或酸, 并从而提高电池性能。电池隔离板 (16) 优选包括第一聚烯烃以及第二聚烯烃, 第一聚烯烃赋予机械完整性, 第二聚烯烃包括除水或除酸活性功能基团 (2)。电池隔离板 (16) 优选是微孔膜 (6), 包括聚合物基质 (4), 在整个基质中分布着除水或除酸材料。



1. 一种独立式微孔膜,其用作锂电池中的电池隔离板,包括:

聚合物基质,所述聚合物基质包括第一聚烯烃和第二聚烯烃,所述第一聚烯烃和第二聚烯烃响应规定的高温条件使所述电池隔离板具有热关断机制;且

所述第一聚烯烃是 UHMWPE 和 HDPE 的组合,所述第二聚烯烃包括活性功能基团,所述活性功能基团通过引发化学反应——该化学反应导致有效地从所述锂电池除去水和酸其中一种,而使所述微孔膜能够相应地具备除水能力和除酸能力其中之一。

2. 如权利要求 1 所述的微孔膜,其中所述锂电池选自锂原电池和锂离子电池。

3. 如权利要求 1 所述的微孔膜,其中所述第二聚烯烃是化学修饰的聚烯烃,能够与水和酸其中之一发生化学反应。

4. 如权利要求 1 所述的微孔膜,其中所述第二聚烯烃包括酸酐基团。

5. 一种独立式微孔膜,所述微孔膜具有提供总流体透过性的通道,用作锂电池中的电池隔离板,包括:

聚合物基质,所述聚合物基质包括第一聚烯烃和第二聚烯烃,所述第一聚烯烃是 UHMWPE 和 HDPE 的组合并使所述微孔膜具备机械完整性;所述第二聚烯烃包括活性功能基团,所述活性功能基团通过引发化学反应,该化学反应导致有效地从所述锂电池除去水和酸其中一种,而使所述微孔膜能够相应地具备除水能力和除酸能力其中之一,并且,所述第一聚烯烃和第二聚烯烃响应规定的高温条件使所述电池隔离板具有热关断机制。

6. 如权利要求 5 所述的微孔膜,其中所述锂电池选自锂原电池和锂离子电池。

7. 如权利要求 5 所述的微孔膜,其中所述第二聚烯烃是化学修饰的聚烯烃,能够与水和酸其中之一发生化学反应。

8. 如权利要求 5 所述的微孔膜,其中所述第二聚烯烃包括酸酐基团。

9. 如权利要求 5 所述的微孔膜,其中所述活性功能基团主要在所述微孔膜的通道中发挥作用。

10. 如权利要求 5 所述的微孔膜,其中所述微孔膜是作为挤压膜来形成的。

11. 如权利要求 5 所述的微孔膜,其中所述电池隔离板是包括多层膜的多层隔离板。

12. 如权利要求 5 所述的微孔膜,其中所述电池隔离板是包括单层膜的单层隔离板。

13. 一种多层电极组件,包括:隔离板层,其置于阳极层和阴极层之间;

所述隔离板层是作为微孔膜而形成的,该微孔膜包括聚合物基质;所述聚合物基质包括第一聚烯烃和第二聚烯烃,所述第一聚烯烃和第二聚烯烃响应规定的高温条件使所述隔离板层具有热关断机制;所述第一聚烯烃是 UHMWPE 和 HDPE 的组合并使所述隔离板层具备机械完整性;所述第二聚烯烃包括活性功能基团,所述活性功能基团使所述隔离板层具备除水和除酸其中一种特性;且

所述阳极层和阴极层各自包括具有导电性的材料组合物。

14. 如权利要求 13 所述的电极组件,其中所述第二聚烯烃是化学修饰的聚烯烃,能够与水和酸其中之一发生化学反应。

15. 如权利要求 13 所述的电极组件,其中所述第二聚烯烃包括酸酐基团。

16. 如权利要求 13 所述的电极组件,其中所述隔离板层包括多层。

17. 如权利要求 13 所述的电极组件,其中所述隔离板层是单层的。

含有活性功能基团的电池隔离板

技术领域

[0001] 本发明涉及微孔聚烯烃膜,包括该膜的电池隔离板 (battery separator),以及用该隔离板制得的锂电池。

背景技术

[0002] 自 Sony 公司在 1991 年引入第一款商业锂离子电池后,锂离子电池市场蓬勃发展。借助其能量密度 (energy densities) 超过 130Wh/kg,循环寿命 (cycle lifetimes) 大于 1000 个循环的特性,锂离子电池系统在诸如便携式计算机、可携式摄像机和蜂窝式电话的用途上日益流行。参看 J. Power Sources 70 (1998) pp. 48-54。对大多数便携式电子用途来说,锂离子电池是优选能源,这是因为相比起镍 - 镉和镍金属氢化物电池,它们具有较高能量密度,较长循环寿命,和较高操作电压。当与通常使用碳基阳极对应于高活性金属锂的锂电池相比较时,锂离子电池也具有优点。碳阳极通过将锂离子插入在构成石墨的石墨层 (graphene sheets) 之间而发挥功能。最常用于锂离子电池中的阴极材料是氧化锂钴 (lithium cobalt oxide) 和氧化锂锰 (lithium manganese oxide)。

[0003] 锂离子电池是以缠绕式 (spiral wound) 和棱柱形构造产生的,其中,隔离板被夹在阳极和阴极带 (ribbon) 之间。其后以离子导电电解液来填充隔离板中的孔,离子导电电解液是通过将盐例如 LiPF₆ 溶解在有机溶剂中来形成的,有机溶剂例如为 50 : 50 的乙二醇碳酸酯 : 碳酸二甲酯。隔离板的主要功能是防止阳极和阴极之间电导通 (即短路),同时允许通过电解液发生离子导通。因此,优选的隔离板在有机溶剂中是不溶的,对电解液和电极活性材料来说在化学上是稳定的,并且在其基质中包括尺寸合适的孔。

[0004] 可充电锂离子电池的引入突然引发了对这种隔离板的需求:其除了充当惰性多孔膜以外尚有更多功能。隔离板不但需要具备良好的机械特性和电特性,而且它们还必须具备热关断机制 (thermal shutdown mechanism),从而在高温、充电过度或物理穿透电池外壳的情况下改善电池安全性。具体地说,优选隔离板具有所谓的“熔化效应 (fuse effect)”,即在优选隔离板中一旦到达电池将会过热或短路的规定温度,隔离板就会熔化且隔离板孔破坏,从而使电极之间的离子导通达到最小。“熔化效应”防止电解液点燃和电池爆炸的潜在可能性。

[0005] 最易商业获得的锂离子电池包括微孔聚烯烃隔离板。此类隔离板通常是由聚乙烯 (PE)、聚丙烯或它们的一些组合物制成的,这是因为聚烯烃以合理的成本提供了优异的机械特性和化学稳定性。因为许多聚丙烯隔离板对于锂离子用途来说关断温度过高 (> 160°C),所以 PE 隔离板是优选的。然而,因为在压力和高温下因收缩而造成的“孔形成 (hole formation)”以及机械完整性不良的缘故,某些聚烯烃隔离板常常不能完全关断。相反,超高分子量 PE (UHMWPE) 基隔离板具有良好的高温完整性,以及足够的导致孔破坏的聚合物流量,因而防止电极之间和穿过隔离板的电流。因此,一旦关断,UHMWPE 基隔离板便转化为一种无孔膜。UHMWPE 基隔离板通常包括线性低密度 PE (LLDPE)、高密度 PE (HDPE)、低密度 PE (LDPE)、或另一形式的 PE,以控制关断温度或关断速率,同时不破坏机械完整性。在 PE

微孔隔离板的情况下,熔化温度(fuse temperature),即引起热关断的温度处于约120°C和约150°C之间。因此,含有UHMWPE的隔离板为用于锂离子电池提供有利的安全特性。

[0006] 已经做了相当多研究来完善电池隔离板的关断机制。然而,很少对清除来自锂或锂离子电池的外来湿气或酸的方法进行研究。在锂或锂离子电池中存在水分子或某些酸(例如氢氟酸(HF))对电池性能是有害的,这是因为水或酸能与电解液、阳极、阴极或电池外壳中的溶解的盐反应。这些副作反应抑制电池性能。

[0007] 因此,需要为锂或锂离子电池方面的应用提供这样的微孔聚烯烃隔离板:其显示出优异的机械强度和电阻性质、热关断机制以及除水或除酸能力。

[0008] 发明内容

[0009] 本发明的目的是为锂或锂离子电池方面的应用提供一种隔离板,该隔离板具备热关断机制、优异的机械完整性和电阻特性,以及除水(water-scavenging)或除酸(acid-scavenging)能力,从而使电池中的水或酸分子与分布在整个隔离板中的功能基团反应。

[0010] 本发明是电池隔离板,当该电池隔离板用于锂电池中时,提供热关断机制、优异的机械完整性、低电阻特性、和除水或除酸能力。上述除水或除酸能力是因存在功能基团而导致的,该功能基团与电池中的水或酸反应,从而通过消除寄生副反应(parasitic side reactions)来提高电池性能。电池隔离板优选包含微孔聚合物基质,整个该微孔聚合物基质中分布着除水或除酸基团。

[0011] 在一优选实施例中,所述电池隔离板包括第一聚烯烃和第二聚烯烃,第一聚烯烃提供足够的机械完整性以形成独立式膜,而第二聚烯烃含有化学附着的活性功能基团,该活性功能基团除去水或酸。优选的第一聚烯烃是UHMWPE,优选的第二聚烯烃含有化学附着的酸酐基团。

[0012] 在优选实施例中,在高温中处理第一聚烯烃、第二聚烯烃和增塑剂,并挤压产生薄膜。随后通过抽提工艺(extraction process)除去增塑剂从而产生通道,该通道为所得到的隔离板提供总流体透过性(overall fluid permeability)。

[0013] 通过下面优选实施例的详细描述,本发明其他的目的和优点将是显而易见的,这通过参考附图继续进行。

附图说明

[0014] 图1是说明电池隔离板的示意图,整个该电池隔离板中分布有除水或除酸功能基团。

[0015] 图2是说明锂离子电池中使用的多层电极组件的示意图。

具体实施方式

[0016] 根据本发明,在锂电池中使用的电池隔离板包括聚烯烃,聚烯烃带有化学附着的除水或除酸活性功能基团,上述除水或除酸活性功能基团从锂电池清除或有效地除去水或酸,从而改善电池性能。活性功能基团通过与电池中的水和/或酸反应,以将其通过化学方式从电解液除去,从而从锂电池中除去水或酸。

[0017] 一示范性电池隔离板示于图1中,该图为示意图,描述了分布在微孔网状物6的聚

合物基质 4 中的除水或除酸活性功能基团 2。在电池工作期间,网状物孔 8 充满电解液(未显示)。除水或除酸活性功能基团 2 分散在整个网状物 6 的聚合物基质 4 中,但主要在网状物孔 8 的表面处起作用。因此,图 1 显示了存在于网状物孔 8 内的除水活性功能基团 2。

[0018] 聚合物基质 4 优选包括第一聚烯烃和第二聚烯烃。第一聚烯烃提供足够的机械完整性,以形成具有独立式特征的膜,第二聚烯烃带有以化学的方式附着的活性功能基团,该活性功能基团起到除去水或酸的作用。“独立式(Freestanding)”指这样的膜:该膜具有足够的机械特性,从而允许处理该膜,诸如卷绕和展开该膜。术语“膜(film)”和“网状物(web)”在整个本专利申请中是可互换地使用的。

[0019] 可以用各种第一聚烯烃来形成电池隔离板的聚合物基质。优选的第一聚烯烃包括聚丙烯、聚乙烯(PE)和聚-4-甲基-1-戊烯。优选的PE类型包括低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、UHMWPE、低分子量PE(LMWPE)和它们的组合。优选的是UHMWPE、LDPE、LLDPE、HDPE或LMWPE中的一种或多种的组合。更优选的是,UHMWPE与HDPE、LDPE或LLDPE中的一种或多种的组合。掺入到膜中的优选的UHMWPE的特性粘度至少10分升/克,且优选大于约20分升/克。目前商业上可获得的UHMWPEs的特性粘度的上限约40分升/克。

[0020] 可以用各种第二聚烯烃来形成电池隔离板的聚合物基质。第二聚烯烃优选是含有酸酐的聚合物,但可以是任何这样的聚烯烃:其与锂或锂离子电池中的组分相容,且其与电池中的水或酸发生化学反应,从而有效地从电池中除去水或酸。示范性的除水和除酸材料包括化学修饰的聚烯烃。示范性的商业上可获得的除水和/或除酸材料是Integrate™ NE 556-P35,是由Equistar Chemical Company制造的。

[0021] 尽管可以用本领域技术人员已知的各种方法来产生本发明的电池隔板,优选的是“湿”方法。所述“湿”方法包括:将第一聚烯烃、包括除水活性功能基团的第二聚烯烃,以及任何其他所需成分与液态的非挥发性增塑剂混合起来。将所得到的混合物或浆状物注入到双螺杆挤出机的进料口(feed port),并进行高温和剪切处理。使混合物或浆状物挤压通过模,并从所得到的膜中抽提出足够的增塑剂,从而形成微孔隔板。该方法的一实例描述于下:

[0022] 实例

[0023] 将UHMWPE(37.5kg, GUR™4120, 由Ticona公司制造);HDPE粉(25kg, Alathon™L5005, 小于35网孔(mesh),由Equistar公司制造);硬酯酸锂(0.72kg, Norac制造);抗氧化剂(0.59kg, Irganox™B215, 由Ciba公司制造);以及增塑剂(111.1kg, Hydrocal™800, 由Calumet公司制造)在Ross VMC-100混合器中混合在一起。将马来酸酐修饰的聚烯烃粉(0.027kg, NE 556P35, 由Equistar公司制造)和附加的增塑剂(0.91kg)加入到4.5kg的上述混合物中,从而形成30% w/w的聚合物浆。以约5.4kg/hr的速度,将这种浆泵入40mm双螺杆挤出机(由Betol公司制造)之内,同时维持约208℃的熔化温度。挤出物通过熔料泵(melt pump)(37rpm;3cc/rev),该熔料泵喂料给直径49.5mm的环形模(annular die),环形模有1.9mm的开口。用空气使挤出物膨胀,从而产生颈长(neck length)300mm且双轴取向(biaxially oriented)和带有356mm折径(layflat)的膜,此膜以305cm/min的速度通过上夹(upper nip)。从填充增塑剂的片材切割下100mm×200mm的样品,且将其四边限制在一金属框架中。将此受限样品在三氯乙烯(TCE)浴中充分进行

抽提,并在循环空气炉中在 80°C 进行干燥。所得到的 UHMWPE 基隔板具有 62% 的多孔度,而厚度为 26.7 微米。

[0024] 用于第一和第二聚烯烃的优选增塑剂是非挥发性溶剂,并其优选在室温中是液体。增塑剂在室温下对聚烯烃仅有很少的溶解作用,或者完全没有溶解作用;它在室温或在聚烯烃的软化温度或高于聚烯烃的软化温度下发挥其溶解作用。对于 UHMWPE,溶解温度或凝胶温度将会高于约 160°C,且优选在约 160°C 到约 240°C 之间的范围内。示范性的、合适的增塑剂包括石蜡油、环烷油、芳香油或两种或多种此类油的混合物。示范性的合适的商业性加工用油包括:Calumet 公司所制造的 Hydrocal™ 800;Shell Oil Company 所出售的油(如 ShellFlex™3681、Gravex™ 41 和 Catnex™945);Chevron Oil Company 所出售的油(如 Chevron 500R);Lyondell Oil Company 所出售的油(如 Tufflo™6056)。在某些情况下,希望选择加工用油,以使得在抽提之后,聚合物层中的任何残留的油在电化学方面是无活性的。

[0025] 用于从膜中抽提加工用油的优选溶剂对包含在聚合物基质中的功能基团是无害的,且其沸点使该溶剂能通过蒸馏与增塑剂分离。示范性的溶剂包括 1,1,2 三氯乙烯、全氯乙烯、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、TCE、二氯甲烷、氯仿、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、异丙醇、二乙醚、丙酮、己烷、庚烷、和甲苯。

[0026] 掺入 UHMWPE 网状物的示范性添加成分包括抗氧化剂、着色剂、色素、残留的增塑剂或加工用油、蜡、润滑剂、其他聚合物、填充剂(例如硅、氧化铝和氮化硼)和加工助剂。

[0027] 本发明的实施不局限于具体的隔板组合物、几何结构或厚度。例如,所述隔板可具有单层或多层几何结构。一示范性多层隔板的几何结构包括两个 PP 膜,每个 PP 膜位于一 PE 膜的附近。尽管不局限于具体的厚度,与本发明一致的示范性电池隔板的厚度在约 8 微米至约 50 微米的范围内,此范围处于锂和锂离子电池制造商的优先选择的范围内。

[0028] 本发明的电池隔板的优选实施方式包括用于锂或锂离子电池的多层电极组件中的微孔隔板。本发明的电池隔板在锂离子电池中的应用示于图 2 中。锂离子电池将化学能转化为电能。图 2 所示多层电极组件 12 包括负极(阳极)14、隔板 16、正极(阴极)18 和集电器(图中未示)。可供使用的锂离子电池包括离子导电电解液(ionically conductive electrolyte),其没有显示在图 2 中,和容器 20,其包围阳极 14、隔板 16、阴极 18 和集电器。优选的聚烯烃膜具有足够的多孔度,从而使电解液能够迅速通过毛细作用(wick)穿过聚烯烃膜。

[0029] 可以用许多电化学活性材料来形成阳极 14 和阴极 18,如本领域中所公知的。示范性的阴极包含氧化锂镍、氧化锂钴、和氧化锂锰以及任何类型的混杂的锂氧化物,例如氧化锂镍钴(lithium nickel cobalt oxide)。示范性的优选阳极是碳基阳极,包括结晶的或无定形的含碳材料,其形式有纤维、粉末、微珠、天然或合成的石墨、炭黑、焦炭、中间相炭微球(mesocarbon microbeads)或活性炭。

[0030] 有两种类型的电解液系统通常用于锂离子电池。第一种常用的电解液系统是液体电解液系统,在该系统中,液体电解液被用于在各电极之间提供足够的离子导通,电极则被封装于圆柱形或棱柱形的金属外壳中。第二类常用的电解液系统是凝胶电解液系统,在该系统中,凝胶电解液夹在各电极之间。每一类电解液系统,或它们的任何组合均能够以本发明的电池来实现。

[0031] 对本领域技术人员来说显而易见的是,可以对上述实施例的细节进行许多变化,而不脱离本发明的基本原则。因此,本发明的范围应该仅仅由所附权利要求书确定。

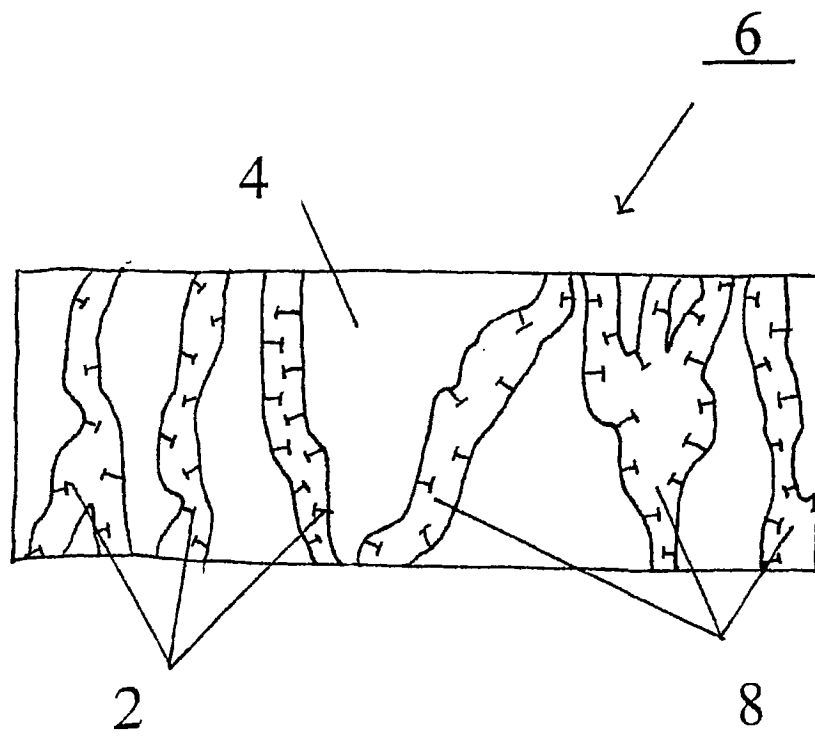


图 1

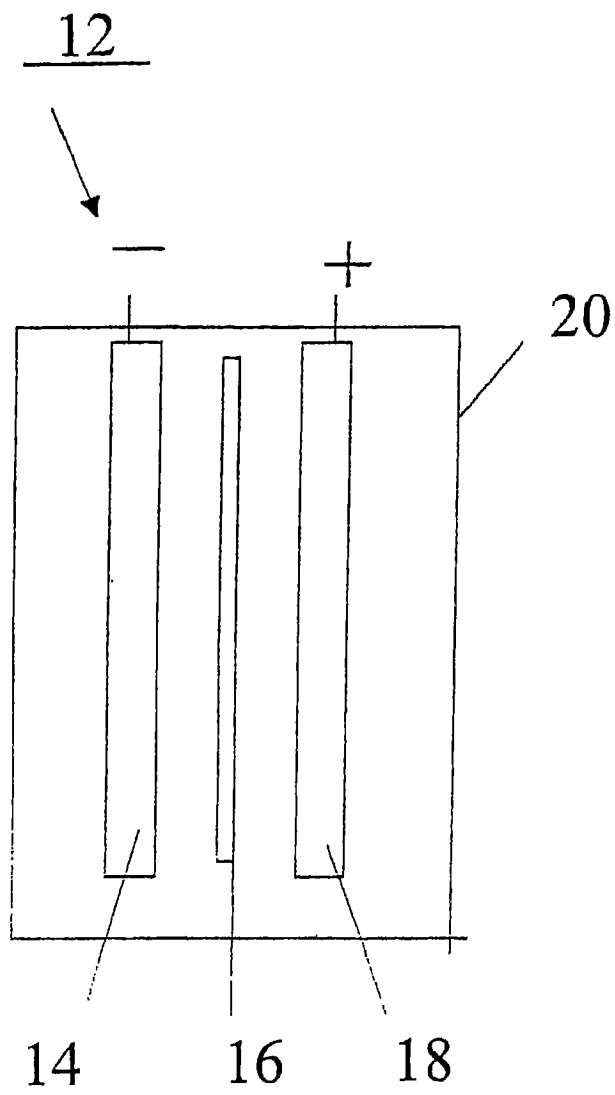


图 2