



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105122502 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201480015019. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 03. 14

H01M 2/14(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 2/16(2006. 01)

61/792, 722 2013. 03. 15 US

C08J 5/18(2006. 01)

C08L 23/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/026983 2014. 03. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/152130 EN 2014. 09. 25

(71) 申请人 赛尔格有限责任公司

地址 美国北卡罗莱纳州夏洛特市南湖大道
13800 号

(72) 发明人 石烈 吉尔·V·沃森

罗纳德·W·考尔 罗尼·E·史密斯

(74) 专利代理机构 北京王景林知识产权代理事

务所(普通合伙) 11320

代理人 王景林

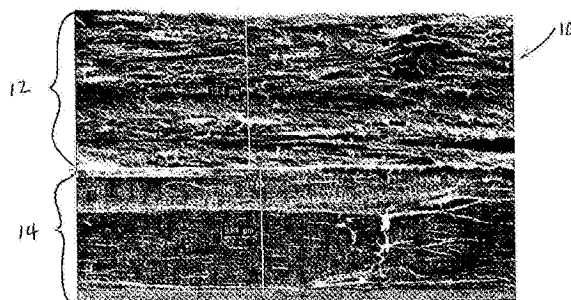
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

用于锂离子二次电池的多层混杂型电池隔板
及其制造方法

(57) 摘要

一种用于锂二次电池的多层电池隔板,包括
第一层干法的膜,其结合于第二层湿法的膜。第一
层可由聚丙烯系树脂制成。第二层可由聚乙烯系
树脂制成。隔板可具有不止两个层。隔板可具有
约 1.5-3.0 范围内的 TD/MD 拉伸强度之比。隔板
可具有约 35.0 微米或更小的厚度。隔板可具有大
于约 630gf 的刺穿强度。隔板可具有至少约 2000V
的介电击穿。



1. 一种用于锂二次电池的多层电池隔板,包括:第一层干法的膜,其结合于第二层湿法的膜。

2. 如权利要求 1 所述的隔板,其中,所述第一层由聚丙烯系树脂制成。

3. 如权利要求 2 所述的隔板,其中,所述聚丙烯系树脂是聚丙烯或含有聚丙烯的共混物。

4. 如权利要求 1 所述的隔板,其中,所述第二层由聚乙烯系树脂制成。

5. 如权利要求 4 所述的隔板,其中,所述聚乙烯系树脂是聚乙烯或含有聚乙烯的共混物。

6. 如权利要求 1 所述的隔板,具有不止两个层。

7. 如权利要求 6 所述的隔板,具有聚丙烯层 / 聚乙烯层 / 聚丙烯层的构造。

8. 如权利要求 6 所述的隔板,具有干法的膜 / 湿法的层 / 干法的层的构造。

9. 如权利要求 1 所述的隔板,具有约 1.5-3.0 范围内的 TD/MD 拉伸强度之比。

10. 如权利要求 1 所述的隔板,具有约 1.6-2.5 范围内的 TD/MD 拉伸强度之比。

11. 如权利要求 1 所述的隔板,具有约 1.8-2.2 范围内的 TD/MD 拉伸强度之比。

12. 如权利要求 1 所述的隔板,具有约 35.0 微米或更小的厚度。

13. 如权利要求 1 所述的隔板,具有约 5.0-30.0 微米范围内的厚度。

14. 如权利要求 1 所述的隔板,具有约 5.0-26.0 微米范围内的厚度。

15. 如权利要求 1 所述的隔板,具有大于约 630gf 的刺穿强度。

16. 如权利要求 1 所述的隔板,具有约 630-1500gf 范围内的刺穿强度。

17. 如权利要求 1 所述的隔板,具有至少约 2000V 的介电击穿。

18. 如权利要求 1 所述的隔板,具有约 2000-5000V 范围内的介电击穿。

19. 一种用于锂二次电池的多层电池隔板,包括至少聚丙烯系树脂的第一层干法的膜,其结合于聚乙烯系树脂的第二层湿法的膜,所述隔板具有约 1.5-3.0 范围内的 TD/MD 拉伸强度之比、约 35.0 微米或更小的厚度、大于约 630gf 的刺穿强度和至少约 2000V 的介电击穿。

20. 如权利要求 19 所述的隔板,具有至少三个层。

用于锂离子二次电池的多层混杂型电池隔板及其制造方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求享有 2013 年 3 月 15 日提交的申请号为 No. 61/792, 722 的共同待决美国临时专利申请的权益, 该临时专利申请的内容以引用的方式并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及多层电池隔板, 特别是用在锂离子二次电池中的隔板。

[0004] 发明背景

[0005] 使用多层微孔膜作为用于锂离子二次电池的电池隔板是已知的, 例如, 参见专利 US5, 480, 745、US5, 691, 047、US5, 667, 911、US5, 691, 077 和 US5, 952, 120, 其每一者以引用的方式并入本文。这些专利公开了由一个或多个聚烯烃层组成的单层及多层膜, 所述一个或多个聚烯烃层是采用通常被称为干法的无溶剂制造方法制成的。一种这样的公知干法为 **Celgard®** 干法, 其涉及使用共挤出模具或非共挤出模具形成薄膜型坯。这种薄膜型坯也被称为前体膜, 并且具有无孔微结构。

[0006] 干法多层隔板膜 (如由北卡罗来纳州夏洛特的 Celgard LLC 制造的 **Celgard®** 隔板) 具有由孔径、孔隙率及扭曲度限定的独特的微结构, 并且抑制枝晶生长且延长锂离子二次可再充电电池的循环寿命。参见图 1。

[0007] 也可通过湿法制造微孔隔板膜, 如 US4, 588, 633、US4, 600, 633、US4, 620, 955、US4, 539, 256、US5, 922, 492 和 US2009/0253032 中描述的那些方法 (其每一者以引用的方式并入本文), 它们公开了采用包括使用溶剂的制造方法制成的单层及多层膜。湿法涉及相转化法, 举例如热相转化法 (TIP), 其中使聚合材料与加工油或增塑剂合并以形成混合物, 所述混合物在铸辊上挤出并冷却以形成前体膜。然后, 当拉伸膜并萃取或移除增塑剂时在前体膜中形成孔 (可以在移除油之前或之后对这些薄膜进行拉伸)。萃取步骤涉及溶剂的使用, 这就是“湿法”名称的来源。湿法隔板具有在扫描电子显微镜 (SEM) 下呈网状外观的各向异性非定向的孔结构。参见图 2。湿法聚乙烯 (PE) 微孔隔板膜是使用高分子量 PE (典型地 100, 000 至 500, 000) 和 / 或超高分子量 PE (典型地分子量 >500, 000, 并且有时分子量 ≥ 100 万) 制成的。采用湿法制成的膜通常是双轴拉伸的, 并且具有高的 MD 和 TD 拉伸强度。

[0008] 通过干法和湿法制成的微孔隔板膜具有独特的隔板性能特性, 这是由于它们的制造方法是不同的。通过干法或湿法制成的微孔隔板膜现今都常用在锂离子二次可再充电电池中作为电池隔板。

[0009] 需要开发结合干法微孔膜与湿法微孔膜的性能特性的新型隔板膜, 以生产具有平衡的 MD 和 TD 拉伸强度、高的总拉伸强度、高刺穿强度、良好的抗氧化性和断路功能的性能优越的隔板膜。

发明内容

[0010] 一种用于锂二次电池的多层电池隔板,包括第一层干法的膜,其结合于第二层湿法的膜。第一层可由聚丙烯系树脂制成。第二层可由聚乙烯系树脂制成。隔板可具有不止两个层。隔板的 TD/MD 拉伸强度之比可在约 1.5-3.0 范围内。隔板可具有约 35.0 微米或更小的厚度。隔板可具有大于约 630gf 的刺穿强度。隔板可具有至少约 2000V 的介电击穿。

附图说明

[0011] 为了例示本发明的目的,附图中显示了目前优选的形式;然而要理解的是,本发明并不限于所示的精确布置及实施手段。

[0012] 图 1 显示干法微孔隔板膜(现有技术)的照片(扫描电子显微镜,SEM)。

[0013] 图 2 显示湿法微孔隔板膜(现有技术)的照片(SEM)。

[0014] 图 3 显示混杂型微孔多层式隔板膜(本发明)的照片(SEM,3300x)。

[0015] 图 4 是比较本发明隔板与对比专利实施例 CE2 的电阻(ER)热谱图的图表。

具体实施方式

[0016] 本发明通常是一种混杂型隔板膜,其将通过干法制造的至少一层膜与通过湿法制造的至少一层膜相结合。这种隔板膜具有通过在多层电池隔板膜构造中将干法隔板膜同湿法隔板膜相结合而获得的优异的整体隔板及电池性能特性。

[0017] 参考图 3,所示为混杂型隔板 10 的一个实施方案。隔板 10 具有结合在一起的两个层,即顶层 12 和底层 14。顶层 12 可通过湿法制成。顶层 12 可由聚乙烯系树脂制成(下文讨论的)。底层 14 可通过干法制成。底层 14 可由聚丙烯系树脂制成(下文讨论的)。

[0018] 隔板 10 不限于图 3 中所示的实施方案。隔板 10 可具有两个或更多个层,例如两个、三个、四个、五个或更多(任意整数)个。在大多数实施方案中,层的数目可以为两个或三个。

[0019] 可以改变构造(或各个层是如何堆叠的)。一般来说,隔板可具有一个干法的(DP)层和一个湿法的(WP)层。隔板可具有一个聚乙烯(PE)层和一个聚丙烯(PP)层。一个实施方案示于图 3(DP-PP/WP-PE)。在另一实施方案中,隔板可具有 DP-PP/WP-PE/DPP-PP 构造。在其它实施方案中包括且不限于:DP-PP/WP-PE/DPP-PP;DP-PP/WP-PE/DPP-PP/WP-PE;DP-PP/WP-PE/WP-PE/DPP-PP;以及它们的所有排列组合。

[0020] 如本文所用的干法通常是指将热塑性树脂挤成型坯(环状或平型)、对型坯进行退火处理、拉伸(单轴或双轴地)退火的型坯以形成微孔及任选对微孔膜进行热定型的过程。溶剂萃取是没有必要的,并且不使用增塑剂促进孔形成。干法是公知的,例如参见 Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, John Wiley&Sons, New York, NY(1985), 第 290-297 页,该文献的内容以引用的方式并入本文。干法产生的膜具有“狭缝样”的孔,参见图 1,并且其在结构上不同于通过湿法制成的膜。

[0021] 如本文所用的湿法通常是指将热塑性树脂和增塑剂(随后移除增塑剂以形成微孔)挤成平片、在冷却辊上冷却平片、拉伸冷却的平片并以用于增塑剂的溶剂萃取增塑剂以形成微孔膜的过程。湿法基于 TIPS 或“相转化”法(上文讨论的)。湿法是公知的,例如参见 Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, John Wiley&Sons, New York, NY(1985), 第 237-286 页,该文献的内容以引用的方式并入本文。湿法产生的膜具有“圆形”的孔,参见图

2, 并且其在结构上不同于通过干法制成的膜。

[0022] 如本文所用的聚乙烯系树脂可以指聚乙烯或聚乙烯的共混物。聚乙烯可由乙烯单体和乙烯共聚单体制成。聚乙烯的共混物可由聚乙烯(至少 50%)及其它热塑性树脂制成。聚乙烯可具有任意的分子量。分子量范围可从 100,000 到 5-6 百万。聚烯烃分子量可以被表征为正常(约 100,000-400,000)、高(约 400,000-800,000)和超高(约 100 万+)。通常情况下,干法使用正常和高分子量范围内的聚烯烃。通常情况下,湿法使用高和超高范围内的聚烯烃。

[0023] 如本文所用的聚丙烯系树脂可以指聚丙烯或聚丙烯的共混物。聚丙烯可由丙烯单体和丙烯共聚单体制成。聚丙烯的共混物可由聚丙烯(至少 50%)及其它热塑性树脂制成。聚丙烯可具有任意的分子量。

[0024] 如所用的结合于在本文中是指用于将一个层层合到另一层而不封闭层的微孔的任何方法。结合可通过熔接或使用粘合剂进行。熔接是指热(热量)、压力、热及压力、超声和/或红外的。在一个实施方案中,可以通过使用热及压力熔接各层。

[0025] 隔板可包括惰性陶瓷颗粒、其它树脂(例如, PVDF)作为层的组分,如本领域中已知的那样。用来制层的树脂可包括其它已知的添加剂(例如,表面活性剂、防结块剂、抗氧化剂等),如本领域中公知的那样。隔板还可以包括涂层,如本领域中公知的那样。

[0026] 本发明可具有一组有益且独特的性质,这些性质可使其作为用在锂二次电池中的隔板是特别可取的。这些性质包括且不限于:

[0027] TD/MD 拉伸强度(TD- 横向方向, MD- 机器方向)之比可在约 1.5-3.0 或约 1.6-2.5 或约 1.8-2.2 或其中包括的任意子组合范围内。

[0028] 厚度可小于或等于 35 微米(μm)或在约 5-30 微米范围内或在约 5-26 微米范围内或在约 5-15 微米范围内或为其中包括的任意子组合。

[0029] 刺穿强度可大于或等于 630gf(克-力)或在约 630-1500gf 范围内或在约 680-1200gf 范围内或为其中包括的任意子组合。

[0030] 介电击穿可以为至少 2000V(伏)或在约 2000-5000V 范围内或在约 2200-4500V 范围内或为其中包括的任意子组合。

[0031] 将在以下实施例中进一步例示本发明。

[0032] 通过热层合选定的基底微孔膜来制备 DP-PP/WP-PE 双层和 DP-PP/WP-PE/DP-PP 三层。表 1 列出了用在双层和三层堆叠构造两者中的单层膜上的隔板特性数据以及本发明的构成的微孔多层隔板膜的隔板特性数据。由使用干法 PE 和 PP 微孔层制成的单层膜构成的两个比较商业隔板(厚度 38 μm 的 CE1 和厚度 25 μm 的 CE2)已被包括在表 1 中用于比较目的。

[0033] 表 1

[0034]

	双层	双层	三层	三层	三层	三层	单层基底薄膜		
产品	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	CE1	CE2	PE1 (湿)	PE2 (湿)	PP (干)
T 之比 PP:PE 或 PP:PE:PP	8:12	8:16	8:12:8	8:16:8	12:12:12	8:8:8	na	na	na
所使用的 PE 单层	PE1	PE2	PE1	PE2	na	na	na	na	na
厚度, μm	18.3	21.1	30.4	33.1	38.8	25	12.3	15.6	8.3
BW, mg/cm^2	1.02	1.29	1.49	1.73	2.2	1.4	0.65	0.87	0.43
Gurley 值(ASTM), 秒	23.6	43.9	33.0	34.5	30	25	5.0	10.4	16.4
%MD 收缩, 在 90°C 下	6.6	5.7	7.7	6.6	4.4	8.4	2.0	2.0	13.3
%MD 收缩, 在 105°C 下	17.6	15.3	19.8	18.1	13.2	5.0	2.8	2.9	26.7
%TD 收缩, 在 90°C 下	0.3	-0.3	-0.96	-0.81	-0.37	-0.23	1.3	-0.09	-0.98
%TD 收缩, 在 105°C 下	0.3	0.2	0.51	-0.58	-0.76	-0.7	2.6	0.8	-1.3
刺穿强度, gf	710	836	812	978	622	380	487	514	201
MD 拉伸, kgf/cm^2	2079	1700	1735	1528	1281	1700	1957	1488	1334
TD 拉伸, kgf/cm^2	955	1062	683	792	125	150	1505	1620	100
ER, mohm/cm^2	na		2.46	3.15	2.6	2.2	1.08	1.41	1.02
介电击穿, V	2247	2637	3568	4191	4455	3522	1560	1923	470

[0035] 通过层合不同厚度的湿法 PE 和干法 PP 来制备各种厚度的混杂型层合膜。当比较实施例 3 与 CE2 时观察到刺穿强度提高两倍, 后者的刺穿强度为 380gf, 前者的刺穿强度为 812gf。当比较实施例 3 与 CE1 和 CE2 时还观察到 TD 拉伸强度的显著提高, 后两者的 TD 拉伸强度分别为 125 和 150 kgf/cm^2 , 前者的 TD 拉伸强度为 683 kgf/cm^2 。应当指出的是, 本发明微孔隔板膜实施例显示出平衡的 MD 及 TD 强度。当用于锂离子电池的电池制造过程中时, 这些隔板膜经得起苛刻的电池卷绕, 并且抵抗 TD 方向上的开裂。此外, 具有平衡的 MD 及 TD 拉伸强度的隔板膜抵抗由在电池卷绕操作期间可能存在的电极颗粒产生的穿透力。虽然全 PE 湿法多层隔板膜也将会显示出平衡的 MD 及 TD 拉伸强度, 但这种类型的隔板将不具有由本发明混杂型微孔隔板膜所提供的抗氧化性。

[0036] 表 1 中给出关于双层隔板膜实施例 (实施例 1 和实施例 2, 厚度范围 18 至 21 μm) 的数据, 数据显示出平衡的 MD 及 TD 拉伸强度、优异的刺穿强度和高介电击穿。当双层中的 PP 层抵靠锂离子电池的阴极放置时可提供在电池循环期间的优异的抗氧化性, 其导致循环寿命长。图 3 是实施例 2 按 3, 300x 放大倍数取得的双层的 SEM 截面视图, PE 层显示为顶层。孔形状及微结构的差别明显, 并且与底部 PP 干法层相比, 本领域的技术人员可以很容易地识别出顶部 PE 湿法层的典型孔结构。

[0037] 对混杂型多层样品进行热电阻 (热 ER) 测试以显示本发明混杂型膜的热稳定性。热 ER 是测量多孔膜经历断路的温度, 即微孔膜孔熔化并关闭的温度。图 4 给出热 ER 曲线图, 其中将膜的电阻绘制为温度的函数。本发明隔板在 165 摄氏度下显示出 ER 急剧增大, 如针对含有聚丙烯的膜所预期的那样, 已知含有聚丙烯的膜在大约 165 摄氏度下断路。此外, 本发明混杂型隔板仍旧具有非常高的持久性电阻, 这有别于 PE1 和 PE2 膜, 后两者在 130 摄氏度下显示出 ER 急剧减小。在双层及三层构造中干法 PP 膜与湿法 PE 膜组合生产出在高温下维持持久水平电阻的混杂型隔板膜, 结果电池在高工作温度下的安全性得到提高。

[0038] 测试方法

[0039] 厚度 (T)

[0040] 根据 ASTM D374 使用 Emveco Microgage 210-A 精密千分尺测量厚度。厚度值以微米单位 μm 记录。

[0041] Gurley 值

[0042] ASTM Gurley 值是通过 Gurley 透气度测定仪（例如 4120 型）测量的对空气流的阻力。Gurley 值是以秒表示的在 12.2 英寸水柱的压力下使 10cc 空气穿过一平方英寸产品所需的时间，并且是根据 ASTM D726(B) 测定的。

[0043] 基重 (BW)

[0044] 采用 ASTM D3766 确定基重，以 mg/cm^2 为单位表示。

[0045] 收缩率

[0046] 通过将样品在 105 摄氏度烘箱中放置一小时，并将第二样品在 120 摄氏度烘箱中放置一小时，由此在两个温度下测定收缩率。在机器方向 (MD) 及横向方向 (TD) 两者上测定收缩率，并记录为 % MD 收缩和 % TD 收缩。

[0047] 拉伸特性

[0048] 根据 ASTM-882 程序，使用 Instron 型号 4201 测量机器方向 (MD) 及横向方向 (TD) 拉伸强度。

[0049] 刺穿强度

[0050] 基于方法 ASTM D3763，使用 Instron 型号 4442 测量刺穿强度（定义为刺穿测试样品所需的力）。跨越膜的宽度进行十次测量并计算出平均刺穿强度。

[0051] 电阻 (ER)

[0052] 电阻定义为以 $\text{mohm}\cdot\text{cm}^2$ 表示的填充有电解质的隔板电阻值。

[0053] 介电击穿 (DB)

[0054] 对隔板膜施加电压，直至观察到样品的介电击穿。坚固的隔板显示出高 DB 值，其中膜中的任何非均匀性会导致低 DB 值。

[0055] 可以其它形式实施本发明而不偏离其实质及基本属性，并且因此应当参考所附的权利要求而不是前述说明书来指示本发明的范围。

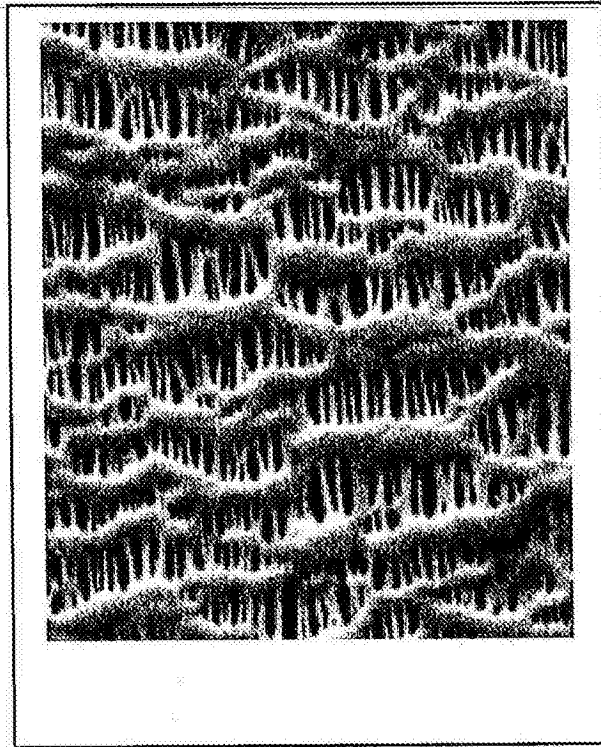


图 1 现有技术

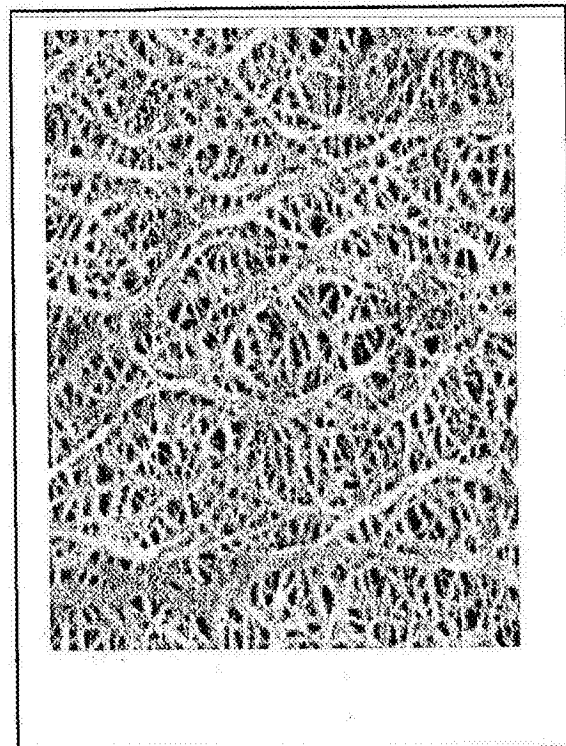


图 2 现有技术

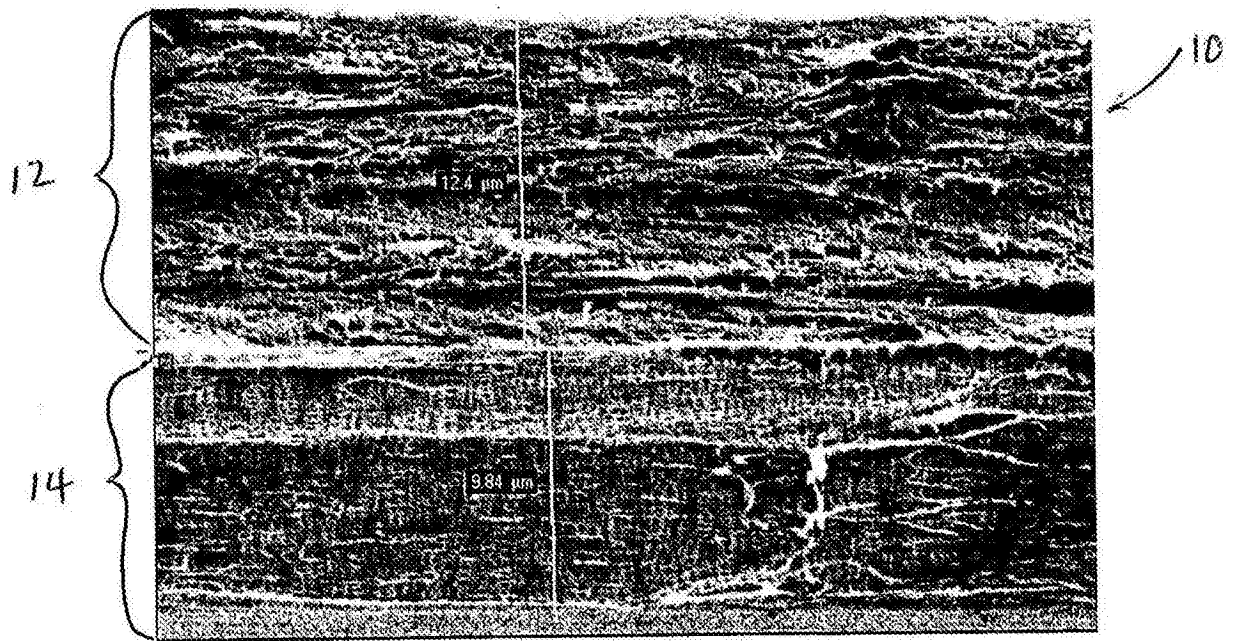


图 3

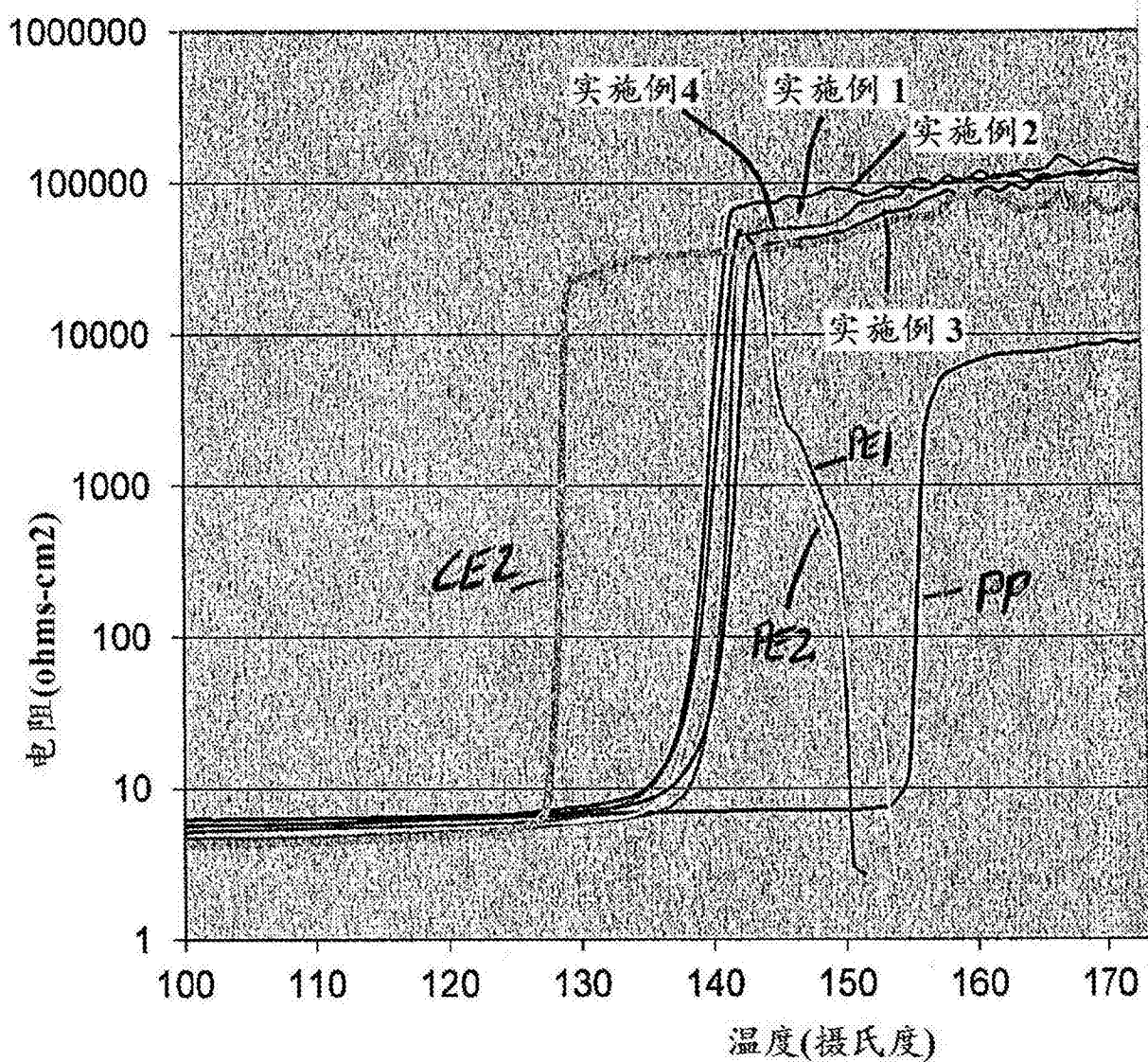


图 4