



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107925035 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201680045001.5

(22)申请日 2016.06.03

(30)优先权数据

62/170,302 2015.06.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/035624 2016.06.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/196870 EN 2016.12.08

(71)申请人 赛尔格有限责任公司

地址 美国北卡罗莱纳州

(72)发明人 张晓民 石烈

(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 梁波

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图11页

(54)发明名称

改进的低电阻抗微孔电池隔膜、隔板、电池
单元、电池及相关方法

(57)摘要

新型或改进的微孔电池隔膜、隔板、电池单元或包括这种膜或隔板的电池,和/或和/或制造这种隔膜和/或隔板的方法,和/或使用这种隔膜和/或隔板的方法。根据至少某些实施例,本发明涉及用于二次或可再充电锂电池的电池隔板,其可以具有小于 $0.95\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的低电阻抗,在一些情况下,小于 $0.8\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。此外,本发明的电池隔膜或隔板可以提供一种手段,以基于低电阻抗、低Gurley值、低弯曲度和/或独特梯形形状的孔等可能的协同组合实现可再充电或二次锂电池中的电池性能的改善水平。根据至少某些多层实施例(仅举例来说,由两个聚丙烯层和其中间的聚乙烯层制成的三层膜),本文所述的微孔膜或电池隔板可以具有优异的热关断起始和/或优异的热关断性能比。



1. 一种新型、改进或改性的聚烯烃电池隔膜,其包括:
电阻抗小于 $0.95\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的微孔隔膜,
Gurley值小于500s/100cc,
弯曲度小于1.5,以及
其中,所述微孔聚烯烃隔膜具有非圆形的梯形孔。
2. 如权利要求1所述的发明,其中,所述微孔隔膜的电阻抗小于 $0.8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$,
Gurley值小于150s/100cc,
弯曲度小于1.3,和/或,其中,所述微孔聚烯烃隔膜由聚丙烯、聚乙烯、其混合物、及其共聚物组成。
3. 如权利要求1所述的发明,其中,所述微孔聚烯烃隔膜可以是具有热关断功能的单层膜或多层膜。
4. 如权利要求1所述的发明,其中,所述微孔聚烯烃隔膜可以是由聚丙烯/聚乙烯/聚乙烯三层构成的多层膜。
5. 如权利要求1所述的发明,其中,所述微孔聚烯烃隔膜的厚度小于 $25\ \mu\text{m}$ 。
6. 如权利要求5所述的发明,其中,所述微孔聚烯烃隔膜在所述膜的每个表面上具有非圆形、梯形的孔。
7. 一种新型、改进或改性的聚烯烃电池隔膜,其通过一工艺制造,该工艺包括:
挤出熔体流动指数小于1.0g/10分钟的聚丙烯,以形成单层无孔前体膜,
纵向拉伸无孔聚丙烯前体膜,以形成穿刺强度 $>350\text{gf}$ 且TD伸长率 $>600\%$ 的半多孔中间体膜,
横向拉伸半多孔中间体膜,使用15%至400%的拉伸比,优选使用25%至100%的拉伸比进行拉伸,以形成微孔隔膜。
8. 如权利要求7所述的微孔膜,其当所述半多孔中间体膜在100至130℃的温度下横向拉伸时形成;形成时所述半多孔中间体膜在100至130℃的温度下以100英尺/分钟的速度,优选以50英尺/分钟的速度横向拉伸;所述膜在120至140℃下热松弛;和/或,所述膜在60至100℃的温度下热处理,优选8小时至2到3天。
9. 一种新型、改进的或改性的聚烯烃三层电池隔膜,其通过一工艺制造,该工艺包括:
挤出熔体流动指数小于1.0g/10分钟的聚乙烯,以形成单层无孔聚乙烯前体膜,
挤出熔体流动指数小于1.0g/10分钟的聚丙烯,以形成单层无孔聚丙烯前体膜,
将两层聚丙烯前体膜层叠作为外层(片),中间夹入一个聚乙烯前体膜的内层(片),以形成三层聚丙烯/聚乙烯/聚乙烯无孔前体,
纵向拉伸无孔聚丙烯/聚乙烯/聚乙烯前体膜,以形成穿刺强度 $>350\text{gf}$ 且TD伸长率 $>600\%$ 的半多孔中间体膜,
横向拉伸半多孔中间体膜,使用15%至400%的拉伸比,优选使用25%至100%的拉伸比进行拉伸,以形成微孔三层隔膜。
10. 如权利要求9所述的微孔膜,其当所述半多孔中间体膜在100至130℃的温度下横向拉伸时形成;形成时所述半多孔中间体膜在100至130℃的温度下以100英尺/分钟的速度,优选以50英尺/分钟的速度横向拉伸;所述膜在120至140℃热松弛;和/或,所述膜在60至100℃的温度下被热处理,优选8小时至2到3天。

11. 新型或改进的微孔电池隔膜、隔板、电池单元或包括这种膜、隔板或电池单元的电池,和/或方法,包括制造这种膜、隔板、电池单元和/或电池的方法,和/或使用这种膜、隔板、电池单元和/或电池的方法;一种用于二次或可再充电锂电池的电池隔板,其可以具有小于 $0.95\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的低电阻抗,在一些情况下小于 $0.8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$,所述电池隔膜或隔板提供一种手段,基于低电阻抗、低Gurley值、低弯曲度和/或独特形状的孔的可能的协同组合来实现在可再充电或二次锂电池中的电池性能水平的提高,所述孔在一些情况下为近似梯形的形状或梯形形状,和/或多层的实施方式(仅举例来说,由两个聚丙烯层和其中间一个聚乙烯层制成的三层膜),所述的微孔膜或电池隔板具有优异的热关断起始和/或优异的热关断性能比,如在本文中示出或说明的。

12. 一种改进的隔板,其中,低ER(电阻抗)、低Gurley值和低弯曲度协同组合,并且具有类似于“编织状”结构的多孔结构,其中聚合物结晶薄片区域类似于通过垂直和对角线延伸的纤维状结构3D阵列连接的小岛,如在扫描电子显微镜(SEM)分析中证实的独特形态,例如在图12和13中分别示出的本发明单层膜Ex.6和Ex.7表面的SEM图像,孔具有非圆形孔形状。

13. 膜或隔板,如本文所示或所述。

14. 如权利要求13所述的膜或隔板,如本文图12或13所示或所述。

15. 如权利要求14所述的膜或隔板,如本文图13所示或所述。

改进的低电阻抗微孔电池隔膜、隔板、电池单元、电池及相关方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年6月3日提交的序列号62/170,302的美国临时专利申请的优先权和权益,其通过引用并入本文。

发明领域

[0003] 根据至少选定的实施方案,本申请涉及新型或改进的微孔电池隔膜、隔板、电池单元或包括这种膜或隔板的电池,和/或方法包括制造这种膜、隔板、电池单元和/或电池的方法,和/或使用这种膜、隔板、电池单元和/或电池的方法。根据至少某些实施例,本发明涉及用于二次或可再充电锂电池的电池隔板,其可以具有小于 $0.95\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的低电阻抗,在一些情况下,小于 $0.8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。根据至少某些实施方案,电池隔膜或隔板可以提供一种手段,以基于低电阻抗、低Gurley值、低弯曲度和/或独特形状的孔,所述孔在一些情况下为近似梯形的形状或梯形形状,等可能的协同组合实现可再充电或二次锂电池中的电池性能的改善水平。根据至少某些多层实施例(仅举例来说,由两个聚丙烯层和其中间的聚乙烯层制成的三层膜),本文所述的微孔膜或电池隔板可以具有优异的热关断起始和/或优异的热关断性能比。

[0004] 发明背景

[0005] 美国专利No.5,691,077和No.5,952,120以及公开号为No.2007/0148538的美国专利申请公开了使用单轴或纵向(MD)拉伸来制造干法微孔电池隔膜的多种方法。当使用单轴模式拉伸无孔的半结晶挤出聚合物前体时,干法(通常称为Celgard[®]法)在一些情况下可以产生狭长的狭缝形孔。使用干法单轴拉伸方法制造的电池隔膜在某些情况下可具有高于横向拉伸强度的纵向拉伸强度。

[0006] 为了增加各种干法多孔隔膜的横向拉伸强度,美国专利No.8,795,565和美国专利申请公开号为No.2011/0223486、No.2014/0287322和No.2014/0302374的提出了多种方法,包括同时和/或顺序地进行横向(TD)拉伸与纵向(MD)拉伸(或单轴拉伸)。

[0007] 美国专利No.8,795,565的和公开号为No.2014/0287322和No.2014/0302374的美国专利提出了多种横向拉伸方法,包括同时受控的纵向松弛步骤,约0.5至约4.0的MD/TD拉伸比和/或高达约 $1450\text{kg}/\text{cm}^2$ 的MD拉伸强度。在一些情况下,独特的拉伸过程可能导致孔隙的形状从细长的狭缝形状的孔(其可能在一些干法单轴拉伸工艺中出现)变化到更圆形的孔(或基本上圆形的孔)。在一些情况下,孔径和形状可能是重要的隔膜性能特性,因为它们可能影响在充电和放电循环期间电解质和离子在锂离子可再充电电池的电极之间的迁移。美国专利申请公开号No.2011/0223486的在多个实施方式中,提出了MD和TD拉伸量的调整,其中MD/TD拉伸比近似等于1,以形成具有平衡的MD和TD拉伸强度的多孔膜。并且在各种情况下,已知的双轴拉伸干法电池隔膜的ER(电阻抗)值可能大于 $1\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

发明内容

[0008] 在下面的描述中阐述了一个或多个实施例的细节。其他特征、目的和优点将在说明书和权利要求中显现。

[0009] 诸如二次或可再充电锂离子电池之类各种锂电池的功率性能可能受ER、Gurley值和/或用于这种电池中的电池隔膜的弯曲度的限制或影响。为了在相当高数量的锂离子充电电池的充电/放电循环后增加功率,改善倍率性能,改善循环性能,改善循环寿命和/或提高性能,需要具有非常低的ER、低Gurley值和低弯曲度的微孔隔膜。在一些情况下,具有非常低的ER,低Gurley和低弯曲度的改进的隔板可以提供在电池循环中具有对电解液流动较低的离子电阻的隔板,这可以有助于包含这样的改进隔板的电池的多种性能的提升。电驱动车辆(EDV)通常需要高功率性能的电池。EDV最终用途应用中在锂离子电池中实现更高功率性能的一种方法是在锂离子可充电电池中使用ER非常低、具有低Gurley值和低弯曲度的微孔隔膜。

[0010] 根据至少选定的实施方案,本申请或发明涉及用于诸如锂离子电池的锂可再充电电池的改进的或新颖的微孔电池隔膜以及制造这种隔膜的多种方法。本文所述的电池隔板可以具有在一些情况下小于 $0.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$,以及在一些情况下小于 $0.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的低电阻抗(ER)、低Gurley值、低弯曲度和独特的非圆形形状的孔。实现低ER、低Gurley值、低弯曲度和非圆形孔(例如形状近似梯形或梯形的孔)的方法可以是基于控制纵向和/或横向拉伸过程的孔径的新方法。

[0011] 根据至少选定的实施方案,本申请或发明可以满足上述需要或要求和/或涉及新型或改进的隔膜、隔板、包括这种隔板的电池、制造这种膜、隔板和/或电池的方法,和/或使用这种膜、隔板和/或电池的方法。本发明涉及用于锂离子电池的新型或改进的微孔隔膜及其制造和使用方法。可能优选的本发明的微孔隔膜在改变单轴(机械)和横向拉伸工艺步骤模式的新方法中进行拉伸。

[0012] 另外,无孔前体膜是高度结晶的。高度结晶的无孔前体首先进行纵向拉伸,控制MD拉伸量以产生高百分比横向延伸率(%TD伸长率)的“半多孔中间体”膜。高度结晶的无孔前体的初始MD拉伸产生的半多孔中间体膜,其%TD伸长率在一些实施方案中大于600%,和/或穿刺强度在一些实施方案中大于330gf、在一些实施例中大于350gf,这些性能对于得到各实施方式中描述的本发明的低ER微孔隔膜可能是重要的。表1列出了半多孔中间体膜的各种性能。半多孔中间体不是成品,而是在某些实施方案中具有目标穿刺强度和/或目标%TD延伸率的中间膜。在多种实施方案中,随后以优选的温度和速度对半多孔中间体进行横向定向拉伸,其中在TD拉伸过程之后,优选在120至140℃下进行TD松弛步骤。表4列出了根据本文所述的各实施方式制造的最终MD和TD拉伸的微孔电池隔膜的性能。

[0013] 根据选定的实施方案,微孔隔膜具有小于 $0.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的低电阻抗(ER),并且在一些情况下,小于 $0.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 结合低Gurley值和低弯曲度。此外,如图9至13所示的扫描电子显微照片(SEM)所证明,微孔隔膜具有独特的形态。独特的多孔结构不同于已知的干法单轴和双轴拉伸多孔隔膜(例如那些SEM包括在图3至8中的隔膜)。本文各种实施方式中描述的膜的多孔结构可以类似于“编织状”结构,其中聚合物结晶薄片区域类似于通过垂直和对角线延伸的纤维状结构3D阵列连接的小岛。另外,在一些实施例中,孔可以看起来具有四边形的梯形形状或在某些方面近似梯形的形状。这些膜的多孔结构的独特的孔形状似乎不同于某些已知的双轴拉伸干法微孔电池隔膜的大致圆形的孔,并且与某些已知的单轴拉伸干法

微孔电池隔膜的细长狭缝形孔不同。在图1中显示了孔形状的这种差异,仅具有近似值。在一些情况下,孔的形状连同ER、Gurley值、弯曲度和这种微孔电池隔膜的总孔隙率在微孔电池隔膜的性能中起重要作用,因为孔在锂离子可再充电电池的充电和放电循环中提供电解质存储并且还形成曲折路径通过电解质介质在阳极和阴极之间进行离子传输。

[0014] 附图简要说明

[0015] 图1描绘了根据本发明实施例所述的各种微孔隔膜的孔形状的近似图形,与比较例CE1和CE3微孔隔膜的近似的孔形状进行比较。

[0016] 图2包括构成实施例1-4部分的各种三层微孔电池隔膜的电阻抗(ER)作为温度的函数的图。

[0017] 图3包括被称作**Celgard**[®] 2500的可商购的微孔单层聚丙烯隔膜(其厚度约25微米)的表面放大20,000倍的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0018] 图4包括可商购的**Celgard**[®] 2500隔膜的表面放大5000倍的SEM图像。

[0019] 图5包括可商购的**Celgard**[®] 2500隔膜的横截面放大20,000倍的SEM图像。

[0020] 图6包括根据本文CE1(比较例1)制备的微孔单层聚丙烯隔膜的表面放大20,000倍的SEM图像。

[0021] 图7包括根据本文CE2(比较例2)制备的微孔三层PP/PE/PP隔膜的表面放大20,000倍的SEM图像。

[0022] 图8包括根据本文CE5(比较例5)制备的微孔单层聚丙烯隔膜的表面放大20,000倍的SEM图像。

[0023] 图9包括根据实施例2制备的微孔PP/PE/PP隔膜的表面的放大20,000倍的SEM图像。

[0024] 图10包括根据实施例2制备的微孔PP/PE/PP隔膜的表面的放大5000倍的SEM图像。

[0025] 图11包括根据实施例2制备的微孔PP/PE/PP隔膜的横截面的放大4800倍的SEM图像。

[0026] 图12包括根据实施例6制备的微孔单层PP隔膜的表面的20,000倍放大的SEM图像。

[0027] 图13包括根据实施例7制备的微孔单层PP隔膜的表面的放大20,000倍的SEM图像。

[0028] 对本发明的详细说明

[0029] 在公开和描述本发明的膜、隔板、电池单元、电池、方法等之前,应当理解的是它们不限于具体的方法、组成或特定的组合等。还应该理解,这里使用的术语仅用于描述特定实施例的目的,而不是限制性的。

[0030] 如在说明书和所附权利要求中所使用的,除非上下文另有明确规定,否则单数形式“一”,“一个”和“该”包括复数指代物。范围可以在本文中表达为从“约”一个特定值,和/或到“约”另一个特定值。当表示这样的范围时,另一个实施例包括从一个特定值和/或到另一个特定值。类似地,当数值被表达为近似值时,通过使用先行词“约”,应该理解,该特定值形成另一个实施例。应进一步理解的是,每个范围的端点对于另一个端点是有意义的,并且独立于另一个端点。

[0031] “可选”或“可选地”是指随后描述的事件或情况可能发生或可能不发生,并且描述包括所述事件或情况发生的例子以及不发生的例子。在本说明书的整个说明书和权利要求

书中,词语“包括”和其变体(诸如“由……组成”和“包含”)意味着“包括但不限于”,并且不意图排除其他,例如添加剂、组分、整体或步骤等。“示例性”意味着“一示例”,并不表达优选或理想实施例的意思。“如”不是用于限制性的目的,而是为了解释的目的。

[0032] 公开了可用于实现所公开的特征、性能、方法和系统的产品、形状、孔、部件、材料、层等。这些和其他部件在本文中公开,并且应当理解,当公开这些部件的组合、子集、交互、组等等时,尽管可能没有明确地公开这些各个不同的个体和集体组合以及这些组合的排列的具体引用,对于所有的产品、方法和系统,每个都在本文中被具体考虑和描述。这适用于本申请的所有方面,包括但不限于所公开的方法中的步骤。因此,如果存在可以执行的各种附加步骤,则应当理解,这些附加步骤中的每一个都可以利用所公开的方法的任何特定实施例或实施例的组合来执行。

[0033] 根据选定的实施方案,本发明涉及一种微孔膜,其包含可表征为半结晶聚合物的热塑性聚合物。这样的聚合物可以包括聚丙烯(PP),聚乙烯(LDPE,LLDPE,HDPE和UHMWPE),聚丁烯,聚甲基戊烯,它们的共聚物,以及它们的共混物或混合物。聚烯烃可以是均聚物或均聚物聚烯烃的共混物。聚烯烃可以是聚烯烃的共聚物或共聚物的共混物。在一个实施方案中,优选的聚烯烃可以是熔体流动指数(mfi)小于1.0g/10分钟的聚丙烯。在另一个实施方案中,优选的聚烯烃可以是mfi小于0.5g/10分钟的聚乙烯。

[0034] 本发明的微孔膜可以是单层或多层微孔膜。一般而言,根据所选择的实施方式,制造本发明的微孔膜的方法可以包括以下步骤:使用环形模具挤出气泡形式的吹塑膜无孔前驱体,并使该管状气泡膜变平以形成如美国专利No. 5,952,120和公开号为2007/0148538的美国专利中所述的“压平气泡”无孔膜。根据至少选定的实施方案,无孔前体可以是压平气泡聚丙烯(PP)膜。根据其他实施方案,无孔前体是包含两个聚丙烯(PP)前体外层,其中间夹有聚乙烯(PE)前体的中心层的多层前体膜,其形成具有PP/PE/PP构造的层叠前体膜。在一些实施例中,这种多层前体膜通过将PP/PE/PP前体膜层压在一起而形成。在其它实施方案中,无孔前体是多层前体膜,其通过共挤出聚丙烯(PP)/聚乙烯(PE)/聚丙烯(PP)以形成具有PP/PE/PP构造的无孔三层前体膜,并压平PP/PE/PP三层前体的气泡而形成多层PP/PE/PP前体膜。

[0035] 无孔单层或多层前体膜可退火以增加前体膜中结晶薄片的量和尺寸,以增加前体薄膜的结晶度百分比。

[0036] 在本文所述的隔膜的一个实施方案中,首先,将无孔共挤出的PP/PE/PP或层压堆叠的PP/PE/PP前体膜沿纵向(MD)拉伸。可以选择或优化MD拉伸量以生产具有高横向(TD)百分伸长率,优选大于约600%的半多孔中间体膜。具有高百分比TD伸长率的这种半多孔中间体膜可以在随后的横向拉伸处理步骤中为实现期望量的TD拉伸发挥作用。此外,可以优化在无孔前体上进行的MD拉伸量,以在半多孔中间体膜中产生一定百分比的孔隙率,优选20-50%的孔隙率,在一些实施方式中为约30-50%的孔隙率。另外,可以优化在无孔前体膜上进行的MD拉伸量,以生产具有大于330gf的优异击穿强度的半多孔中间体膜。

[0037] 在MD拉伸工艺步骤之后,可以将半多孔中间体膜横向拉伸,优选使用15-400%的拉伸比,在一些实施方案中,采用20-250%的拉伸比,更优选25-100%的拉伸比,其中拉伸比定义为“(膜的最终宽度-膜的初始宽度)除以膜的初始宽度”。TD拉伸优选在100-130℃的温度下进行,其中线速度为25-250英尺/分钟,在一些情况下为50-200英尺/分钟,一些情况

下为50-100英尺/分钟。

[0038] 在TD拉伸工艺步骤之后,微孔三层隔膜可以优选以10-50%、更优选以20-40%进行横向(TD)松弛。TD松弛可以在优选120-140℃的温度下进行。

[0039] 在TD松弛处理步骤之后,微孔三层隔膜可以进行热处理以稳定膜,优选地在60℃至100℃的温度下进行,优选8小时至2天到3天。

[0040] 由于内部PE层,微孔PP/PE/PP电池隔膜具有热关断功能。热关断通过在温度线性增加时测量阻抗来确定。热关断被定义为阻抗或电阻抗(ER)增加千倍的温度。电池隔膜可能需要1000倍的阻抗增加来阻止锂离子电池中的热失控。阻抗的增加对应于由于隔板的融化而导致的孔结构的塌陷。在热关断期间,可能优选的本发明隔膜的内部PE层的孔可以在130-135℃的温度下聚结并闭合,使图2所示的阻抗增加千倍。

[0041] 热关断可能受到ER、Gurley值、孔径、弯曲度和/或孔隙度等多个隔板参数的影响。这些参数的平衡在实现热关断低起始温度中起重要作用。

[0042] 在一些实施方案中,通过控制在横向拉伸过程中引起的孔径的增大,实现可能优选的本发明微孔膜优异的热关断起始温度。半多孔中间体膜的横向拉伸可用于产生在0.03-0.08μm范围内的孔径,在一些情况下,三层膜中的聚丙烯层中的孔径为0.04-0.06μm,其大于在已知的多层PP/PE/PP微孔膜中的单轴干法拉伸聚丙烯层的典型孔径尺寸。通过控制在横向拉伸步骤期间达到的孔径,可能优选的制造本发明膜的工艺过程产生微孔多层隔膜,其具有小于 $0.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的低ER,在一些情况下甚至更小(例如小于0.9,小于0.8,小于0.7,小于0.6等),低于150秒/100cc的Gurley值和低于1.2的低弯曲度的组合。

[0043] 在根据本发明的各种实施方案制造隔膜的另一个实施方案中,无孔单层聚丙烯前体膜首先进行纵向(MD)拉伸以产生“半多孔中间体”膜。更好地选择MD拉伸量以生产具有高横向(TD)百分伸长率,优选大于600%的“半多孔中间体”膜。此外,优化MD拉伸量以生产具有特定孔隙率,优选20-50%,在一些情况下为30-50%的“半多孔中间体”膜。此外,优化MD拉伸量以生产具有大于350gf的优异穿刺强度的“半多孔中间体”膜,这里为单层膜。

[0044] 在MD拉伸步骤之后,单层多孔膜优选采用15-400%拉伸比,有时为20-250%拉伸比,而在某些情况下为25-100%拉伸比进行横向拉伸,其中拉伸比定义为“(膜的最终宽度—膜的初始宽度)除以膜的初始宽度”。TD拉伸优选在100-130℃的温度下以优选25-250英尺/分钟的速度进行,在一些情况下为50-200英尺/分钟,并且在一些情况下为50-100英尺/分钟。

[0045] 在TD拉伸之后,微孔单层隔膜可以进行横向(TD)松弛,优选以10-50%TD松弛,更优选以20-40%TD松弛。TD松弛温度优选为120-140℃。

[0046] 在TD松弛之后,微孔单层隔膜可以被热处理以稳定膜,优选在60℃至100℃的温度下,优选8小时至2天到3天。

[0047] 此外,本发明的单层微孔隔膜在某些实施方案中具有小于 $0.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (并且在一些情况下小于0.9,或小于0.85,或小于0.8等)的ER和穿刺强度>250gf。本发明的微孔单层电池隔膜优选具有低ER,低Gurley值和低弯曲度的组合,同时,孔径被控制在0.03-0.08μm的范围内,在一些情况下,0.04-0.06μm,有时为0.050-0.060μm,本发明的单层隔膜的孔隙率优选采用TD拉伸在60-70%的范围内。

[0048] 可能优选的本发明的多层和单层微孔电池隔膜具有小于1.3的低弯曲度。迂曲度

可以被描述为离子从多孔膜表面的一个表面通过膜体内的孔隙到达膜的相对外表面的蜿蜒路径的量度。在锂离子电池的充电和放电循环期间,低弯曲度促进离子和电解质通过多孔电池隔膜(与高弯曲度相比)的更多移动或更快移动。在一些情况下,弯曲度低的膜可以有助于锂离子电池具有更高的循环速率和改善的循环寿命性能。在锂可再充电电池的充电循环中,锂可充电电池可以具有碳基或锂金属阳极,锂离子通过电解质介质从阴极通过隔膜的孔传送到电池的阳极。在锂离子从阳极移动到阴极的放电循环期间发生相反的情况。在连续的充电和放电循环中,低弯曲度膜在某些情况下可能会增加循环速率,电极利用率和电极循环次数,这在某些情况下可以改善锂可再充电电池的循环寿命性能。

实施例

[0049] 在下面的表1至4中,列举了用上述工艺制造的实施例的隔膜性能数据。表1列出了在初始MD拉伸工艺步骤之后生产的半多孔三层(PP/PE/PP)中间体的两个关键性能,其中MD拉伸被用于生产半多孔三层(PP/PE/PP)中间体膜,其中百分比TD伸长率大于600%,并且半多孔中间体膜的穿刺强度大于330gf。

[0050] 表1

[0051]

性能	数值
半多孔三层(PP/PE/PP)中间体的%TD拉伸率	>600
半多孔三层(PP/PE/PP)中间体的穿刺强度,gf	>330

[0052] 表2

[0053]

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	CE 2	CE 3	CE 4
厚度, μm	16	16	17	16	17.2	16	16
Gurley 值(JIS), s/100cc	30	60	100	150	500	460	460
孔隙率, %	63	56	50	48	49	35	39
ER, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	0.30	0.45	0.57	0.47	0.50	1.9	2.1
弯曲度	1.0	1.2	1.2	1.1	不适用	1.9	> 1.9
PP 孔径, μm	0.051	0.049	0.048	0.046	0.065	0.032	0.026
孔形状	 梯形或近似梯形的形状				 圆形或大致圆形	 细长的矩形狭缝	 细长的矩形狭缝
热关断起始温度, $^{\circ}\text{C}$	127.5	130	129	131	130	129	130
MD 拉伸强度 kg/cm^2	1200	1500	1743	1900	646	1700	2100
TD 拉伸强度, kg/cm^2	200	170-180	160	150	730	160	150
% MD 伸长率	41	45	47	42	不适用	不适用	40-50
% TD 伸长率	335	533	711	760	不适用	100	300
穿刺强度, gf	250	280	320	350	364	> 250	280
混合穿透	-60%	-42%	-40%	-35%	不适用	-30%	-25%

[0054] 表2列出了本发明实施例1(Ex.1)、实施例2(Ex.2)、实施例3(Ex.3)和实施例4(Ex.4)(根据本发明描述的方法制备的全部四个三层隔膜)以及比较例CE2、比较例CE3和比较例CE4的隔板特性和性能数据。CE2是双轴MD/TD拉伸干法微孔三层微孔膜。CE3是单轴MD

拉伸干法三层微孔膜,CE4是单轴MD拉伸干法共挤三层微孔膜。

[0055] 根据这些实施例中所示的选定实施方案,本发明的三层微孔隔膜具有非常低的 $0.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 或更低的电阻抗(ER),150秒/100cc或更低的低Gurley值和1.2或更低的低弯曲度。CE2是低ER的双轴拉伸三层微孔膜,但具有较高的Gurley值和低得多的MD拉伸强度,这两者都是可影响电池循环性能的隔板特性。与没有任何横向拉伸制成的多孔膜CE3和CE4相比,本发明的隔膜具有显著改善的较低的ER,较低的弯曲度和较低的Gurley值。通过扫描电子显微镜(SEM)分析证明了本发明隔膜的新颖的形态,显示了其独特性。图9显示了本发明Ex.2的SEM图像,其具有与已知干法双轴拉伸多孔隔膜(例如图7所示的膜)的孔形状不同的独特孔形状。本发明的膜的多孔结构类似于“编织状”的结构,其中聚合物结晶薄片区域类似于通过垂直和对角线延伸的纤维状结构3D阵列连接的小岛。Ex.2的隔膜的孔,如图9和图10所示,具有非圆形的形状,并且可以被描述为具有近似四边形的几何形状,其类似于等腰梯形或在外观上呈梯形的孔形状。在某些情况下,与其它电池隔膜相比,例如:1)其他已知的双轴方向拉伸干法微孔电池隔膜,其可以具有圆形或大致圆形的孔如图7所示,和/或2)图3、4和5中所示的其他已知的单轴方向拉伸干法微孔电池隔膜,这种新型成形的孔可以作为一个或多个隔板提供多种优点。

[0056] 可能优选的本发明的三层微孔膜的优异热关断起始可以通过控制在横向拉伸过程中引起的孔径的增大来实现。本发明膜的半多孔中间体横向拉伸在三层膜中产生聚丙烯层,孔径为 $0.046\text{--}0.05\mu\text{m}$,显示出大于多层CE3和CE4微孔膜中的各种单轴拉伸聚丙烯层的典型孔径。除了较小的PP孔径之外,可能优选的本发明的微孔隔膜具有在一些情况下小于 $0.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的非常低的ER,在一些情况下小于150秒/100cc的低Gurley值,以及在一些情况下小于1.2的低弯曲度的组合。

[0057] 表3列出了在初始的MD拉伸处理步骤中生产的半多孔单层中间体的两个性能,控制MD拉伸以生产TD伸长率大于600%的半多孔中间体膜,并且该半多孔中间体膜的穿刺强度大于350gf。

[0058] 表3

[0059]

性能	数值
单层半多孔中间体的%TD伸长率	>600
单层半多孔中间体的穿刺强度,gf	>350

[0060] 表4列出了本发明实施例5(Ex.5)、实施例6(Ex.6)和实施例7(Ex.7)中的隔板特性和性能数据,所述实施例都是根据本文所述的方法制造的单层聚丙烯隔膜,以及比较例CE1、比较例CE5和比较例CE6。CE1是单层双轴拉伸微孔隔膜,CE5是 β 成核单层双轴拉伸微孔隔膜,CE6是单层单轴MD拉伸微孔隔膜。

[0061] 表4

[0062]

	Ex.5	Ex.6	Ex.7	CE 1	CE 5	CE 6
厚度, μm	25	24	23	15	30	25
Gurley值(JIS),s/100cc	120	90	50	500	370	200
孔隙率,%	60	62	68	69	61	41

ER, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	0.77	0.70	0.63	0.50	2.0	1.5
弯曲度	1.3	1.3	1.3	1.4	2.1	1.7
PP孔径, μm	0.050	0.055	0.060	0.065	0.060	0.043
热关断起始温度, $^{\circ}\text{C}$	164	166	168	>150	>165	>165
MD拉伸强度, kg/cm^2	1200	1100	1000	800	850	1420
TD拉伸强度, kg/cm^2	130	160	180	500	648	140
穿刺强度, gf	320	250	260	230	>400	>450

[0063] 根据选定的实施方案,本发明的单层微孔隔膜具有 $0.77 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 或更小的非常低的电阻抗(ER),和120秒/100cc或更小的低Gurley值,以及约1.3或更小的低弯曲度。

[0064] 本发明实施例5、本发明实施例6和本发明实施例7具有120秒/100c或更低的Gurley值,其显著低于CE1、CE5和CE6。当与本发明的膜比较时,双轴拉伸的CE5具有更大的孔径和更大的弯曲度,但具有较高的ER。单轴拉伸的CE 6具有较高的弯曲度和较大的孔径,但具有高出许多的ER。CE1具有与本发明的膜相当的ER,但这是以较高的Gurley值和低得多的纵向拉伸强度为代价的。

[0065] 在本发明的单层隔膜中低ER,低Gurley值和低弯曲度的协同组合可归因于多孔结构,其类似于像上文各实施方式中讨论的本发明的三层膜一样的“编织状”结构,其中聚合物结晶薄片区域类似于如本发明的三层隔膜的垂直和对角线延伸的纤维状结构3D阵列连接的小岛。如在扫描电子显微图(SEM)分析中所证明的,本发明的单层膜也具有独特的形态。本发明的单层膜Ex.6和Ex.7的表面的SEM图像分别显示在图12和13中。本发明的单层微孔膜的孔具有与本发明的三层微孔膜相同的非圆形孔形状。本发明的单层微孔膜具有不同于1) 各种已知的干法单轴拉伸单层多孔隔膜(例如图6中所示的那种),其具有典型的单轴Celgard干法电池隔膜的细长狭缝状孔,以及2) 图8所示的现有技术的干法 β -成核双轴拉伸多孔隔膜,其具有典型的 β -成核聚丙烯多孔膜的具有厚的,缠结的层状纤维结构的静脉状多孔结构。

[0066] 本发明单层微孔膜的优异起始热关断是通过控制在横向拉伸工艺步骤中引起的孔径的增大来实现的。在MD拉伸半多孔中间膜之后,本发明的单层膜的横向拉伸可产生0.050至0.060 μm 的孔径,其小于双轴拉伸的CE1的孔径。较小的孔径可有助于热关断时有效闭合孔和更快的热关断速率。

[0067] 本发明的电池隔膜可提供一种手段,基于低电阻抗与低Gurley值、低弯曲度和独特的非圆形梯形(内角小于90度)孔的协同组合实现可再充电或二次锂电池中电池性能水平提高。

[0068] 在不脱离本发明的精神和基本特征的情况下,本发明可以其它形式实施,因此,应当参考所附权利要求书而不是前面的说明书来指示本发明的范围。另外,本文说明性公开的本发明可以适当地在不存在本文未具体公开的任何元素的情况下实施。

[0069] 测试方法

[0070] 厚度

[0071] 根据测试程序ASTM D374,使用Emveco Microgage 210-A精密千分尺测厚仪测量厚度。以 μm 为单位读取厚度值。

[0072] Gurley值

[0073] Gurley值被定义为日本工业标准(JIS Gurley)JIS P8117,并且是使用OHKEN渗透性测试仪测量的透气性测试。JIS Gurley值是在4.8英寸水的恒定压力100cc空气下通过一平方英寸的膜所需的时间(以秒计)。

[0074] 穿刺强度

[0075] 首先测试样品预处理至73.4摄氏度,相对湿度为50%,最少20分钟。使用Instron Model 4442测量试样的穿刺强度。在11/4“x 40”连续样本的对角方向上进行三十次测量取样并取平均值。针头半径为0.5mm。下降速率为25mm/min。将膜紧紧地夹在夹紧装置中,该夹紧装置利用O形环将试样固定在适当的位置。该固定区域的直径为25mm。记录被针刺穿的膜的位移(mm)对应测试膜产生的阻力(gf)。最大阻力是以克力(gf)为单位的穿刺强度。通过该测试方法产生负载-位移图。

[0076] 孔径

[0077] 使用Porous Materials, Inc. (PMI) 提供的Aquapore Porosimeter测量孔径。孔径以 μm 表示。孔隙率

[0078] 使用ASTM方法D-2873测量微孔膜样品的孔隙率,并定义为微多孔膜中的空隙百分比。

[0079] TD和MD拉伸强度

[0080] 根据ASTM D-882方法,使用Instron Model 4201测量沿MD和TD的拉伸强度。

[0081] 电阻抗(ER)(也称为离子电阻抗,IR)

[0082] 电阻抗被定义为填充有电解质的隔膜的电阻值(以 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 计)。电阻抗的单位为 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。隔板电阻抗的表征是从成品材料切割小块隔板,然后将它们放置在两个阻隔电极之间。用1.0M LiPF₆盐以体积比3:7溶于EC/EMC溶剂的电池电解质浸透隔板。采用4探针交流阻抗技术测量隔板的电阻,以欧姆(Ω)计。为了减少电极/隔板界面上的测量误差,需要通过添加更多层来进行多次测量。基于多层测量,然后通过公式 $R_s = p_s l / A$ 计算用电解质浸透的隔板的电(离子)电阻 R_s (Ω),其中 p_s 是以 $\Omega \cdot \text{cm}$ 为单位的隔板的离子电阻率, A 是以 cm^2 计的电极面积, l 是以cm计的隔板厚度。比率 p_s / A 是由多个层($\Delta \delta$)的隔板电阻(ΔR)的变化计算的斜率,其由斜率 $= p_s / A = \Delta R / \Delta \delta$ 得出。

[0083] 热电阻(ER)

[0084] 热电阻是当温度以60°C/分钟的速率线性增加时在50磅压力下隔膜电阻的量度。3/8”直径的隔板片用电解质浸透并夹在由Al或Cu制成的两个电极盘之间。电阻的上升,以阻抗计量,对应于由于隔膜的熔化或“关断”引起的孔结构的塌陷。当隔膜在升高的温度下保持高水平的电阻时,这表明隔膜可以防止电池中的电极短路。

[0085] 混合穿透

[0086] 混合穿透是穿过放置在阴极和阳极材料之间的隔板形成短路所需的力。该测试用于指示隔板在电池组装期间承受短路的倾向。US 2010/209758中描述了该方法的细节。

[0087] 电介质击穿(DB)

[0088] 电介质击穿(DB)是隔板电气绝缘性能的量度。以6,000V/s的缓变速率将电压施加到隔膜上,直到观察到样品的介质击穿。高DB表示隔板具有良好的收卷率和低的HiPot故障率。

[0089] 弯曲度

[0090] 用下面的公式计算弯曲度 τ ,其中A是膜面积以 cm^2 计,R是膜电阻以欧姆厘米($\Omega \text{ cm}$)计, ϵ 是孔隙率百分比,L是膜的厚度, ζ 是电解质电阻以欧姆厘米($\Omega \text{ cm}$)计:

$$[0091] \quad \tau^2 = A \times R \times \epsilon / (L \times \zeta)$$

[0092] 根据至少选定的实施方案、方面或目的,本申请或发明涉及新型或改进的微孔电池隔膜、隔板、电池单元或包括这种膜或隔板的电池,和/或包括制造这种膜、隔板、电池单元和/或电池的方法,和/或使用这种隔膜、隔板、电池单元和/或电池的方法。根据至少某些实施例,本发明涉及用于二次或可再充电锂电池的电池隔板,其可以具有小于 $0.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的低电阻抗,在一些情况下,小于 $0.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。根据至少某些实施例,电池隔膜或隔板可以提供一种手段,以基于低电阻、低Gurley值、低弯曲度、和/或独特形状的孔隙,该孔隙在某些情况下为近似梯形的形状或梯形形状,等可能的协同组合实现可再充电或二次锂电池中的电池性能的改善水平。根据至少某些多层实施方式(仅举例来说,由两个聚丙烯层和其中间的聚乙烯层制成的三层膜),本文所述的微孔膜或电池隔板可以具有优异的热关断起始性和/或优异的热关断性能的速率。

[0093] 根据至少某些实施例、方面或目的,提供了新型或改进的微孔电池隔膜、隔板、电池单元、包括这种膜、隔板或电池单元的电池,和/或制造这种膜和/或隔板的方法,和/或使用这种膜和/或隔板的方法。根据至少某些实施例,用于二次或可再充电锂电池的改进的或新颖的电池隔板可具有小于 $0.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的低电阻,在一些情况下,其电阻小于 $0.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此外,本发明的电池隔膜可以提供一种手段,以基于低电阻、低Gurley值、低弯曲度和/或独特的梯形形状的孔的可能的协同组合来实现可再充电或二次锂电池中的电池性能的提高。根据至少某些多层实施方案(仅举例来说,由两个聚丙烯层和其中间的聚乙烯层制成的三层膜),本发明的微孔膜或电池隔板可具有优异的热关断起始性能和速率,其通过使用横向拉伸来控制孔径的增加来实现。

[0094] 根据至少某些实施例、方面或目的,本公开或发明涉及上述更好地或增强各种锂电池(例如二次或可再充电锂离子电池)的电力性能的需求、问题、困难或期望,其可能受到电池中使用的电池隔膜的ER、Gurley值和/或弯曲度的影响。为了增加功率、改善倍率性能、改善循环性能、改善循环寿命和/或提高锂离子充电电池大量充电/放电循环后的性能,需要具有非常低的ER、低Gurley值和低弯曲度的微孔隔膜。在一些情况下,具有非常低的ER、低Gurley和低弯曲度的改进的隔板可以提供在电池循环期间具有对电解液流动较低的离子电阻的隔板,这可以有助于包含这样改进隔板的电池在多方面性能上的提高。电驱车辆(EDV)通常需要高功率性能的电池。在EDV最终用途应用中在锂离子电池中实现更高功率性能的一种方法是在锂离子可充电电池中使用具有非常低的ER的微孔隔膜,其具有低Gurley和低弯曲度。

[0095] 根据某些实施方案,提供了新型或改进的微孔电池隔膜、隔板、电池单元、电池和/或新型改进或改性的聚烯烃电池隔膜,包括:

[0096] 电阻抗小于 $0.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 或小于 $0.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的微孔隔膜,

[0097] Gurley值小于150秒/100cc的微孔隔膜,

[0098] 弯曲度小于1.3的微孔隔膜,

[0099] 其中,所述微孔聚烯烃隔膜具有非圆形梯形孔,和/或所述改进和改性微孔聚烯烃隔膜由聚丙烯、聚乙烯、其混合物及其共聚物组成,所述改进和改性的微孔聚烯烃隔膜可以

是单层膜,所述改进和改性的微孔聚烯烃隔膜可以是具有热关断功能的多层膜,所述改进和改性的微孔聚烯烃隔膜可以是包含三层聚丙烯/聚乙烯/聚乙烯的多层膜,其中所述改进和改性的微孔聚烯烃隔膜具有小于 $25\mu\text{m}$ 的厚度,和/或所述改进和改性的微孔聚烯烃隔膜具有非圆形、梯形形状的孔,和/或新型改进或改性的聚烯烃电池隔膜通过一工艺流程制得,包括:

[0100] 挤出熔体流动指数小于 $1.0\text{g}/10$ 分钟的聚丙烯形成单层无孔前体膜,

[0101] 纵向拉伸无孔聚丙烯前体膜形成穿刺强度 $>350\text{gf}$ 且TD伸长率 $>600\%$ 的半多孔中间体膜,

[0102] 横向拉伸半多孔中间体膜,使用 15% 至 400% 的拉伸比,优选使用 25% 至 100% 的拉伸比拉伸形成微孔隔膜,和/或当所述半多孔中间体膜在 $100-130^\circ\text{C}$ 的温度下横向拉伸时形成,形成时所述半多孔中间体膜在 $100-130^\circ\text{C}$ 的温度下以 100 英尺/分钟的速度,优选以 50 英尺/分钟的速度横向拉伸,所述膜在 120 至 140°C 下热松弛,和/或所述膜在 60 至 100°C 的温度下热处理优选 8 小时至 2 到 3 天,和/或新型改进的或改性的聚烯烃三层电池隔膜通过一工艺流程制得,包括:

[0103] 挤出熔体流动指数小于 $1.0\text{g}/10$ 分钟的聚乙烯形成单层无孔聚乙烯前体膜,

[0104] 挤出熔体流动指数小于 $1.0\text{g}/10$ 分钟的聚丙烯形成单层无孔聚丙烯前体膜,

[0105] 将两层聚丙烯前体膜层叠作为外层(片),中间夹入一个聚乙烯前体膜的内层(片)形成三层聚丙烯/聚乙烯/聚乙烯无孔前体,

[0106] 纵向拉伸无孔聚丙烯/聚乙烯/聚乙烯(应为:聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯)前体膜形成穿刺强度 $>350\text{gf}$ 且TD伸长率 $>600\%$ 的半多孔中间体膜,

[0107] 横向拉伸半多孔中间体膜,使用 15% 至 400% 的拉伸比,优选使用 25% 至 100% 的拉伸比拉伸形成微孔三层隔膜,和/或当所述半多孔中间体膜在 $100-130^\circ\text{C}$ 的温度下横向拉伸时形成,形成时所述半多孔中间体膜在 $100-130^\circ\text{C}$ 的温度下以 100 英尺/分钟的速度,优选以 50 英尺/分钟的速度横向拉伸,所述膜在 120 至 140°C 下热松弛,和/或所述膜在 60 至 100°C 的温度下热处理优选 8 小时至 2 到 3 天,和/或改进的微孔电池隔膜、隔板、电池单元和/或这种膜、隔板、电池单元的电池,和/或制造这种膜、隔板、电池单元和/或电池的方法,和/或使用这种膜、隔板、电池单元和/或电池的方法,用于二次或可再充电锂电池的电池隔板,其可以具有小于 $0.95\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的低电阻,在一些情况下,小于 $0.8\Omega\cdot\text{cm}^2$,电池隔膜或隔板可以提供一种手段,基于低电阻、低Gurley值、低弯曲度和/或独特形状的孔的可能的协同组合来实现可再充电或二次锂电池中的电池性能的提高,所述孔在一些情况下为大致梯形,在一些情况下为梯形形状的孔,和/或多层的实施方式(仅举例来说,由两个聚丙烯层和其中间的聚乙烯层制成的三层膜),所述微孔膜或电池隔板具有如本文所述的优异的热关断起始性能和/或优异的热关断性能比,和/或类似的。

[0108] 公开了新型或改进的微孔电池隔膜、隔板、电池单元、包括这种隔膜、隔板或电池单元的电池,和/或制造这种隔膜和/或隔板的方法,和/或使用这种隔膜和/或隔板的方法。根据至少某些实施例,用于二次或可再充电锂电池的改进的或新颖的电池隔板可具有小于 $0.95\Omega\cdot\text{cm}^2$ 或者在一些情况下小于 $0.8\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的低电阻。此外,本发明的电池隔膜可以提供一种手段,基于低电阻、低Gurley值、低弯曲度和/或独特的梯形形状的孔的可能的协同组合来实现可再充电或二次锂电池中的电池性能水平的提高。根据至少某些多层实施方式

(仅举例来说,由两个聚丙烯层和其中间的聚乙烯层制成的三层膜),本发明的微孔膜或电池隔板可以具有优异的热关断的起始和速率性能。

[0109] 本发明的范围不限于以上描述或实施例或附图。微孔电池隔膜、隔板、电池单元、包括这种膜、隔板或电池单元的电池,和/或制造这种膜和/或隔板的方法,和/或使用这种膜和/或隔板的方法,和/或组合及所附权利要求的方法在范围上不受本文所述的具体实例、组成和方法的限制,这些具体实例、组合和方法旨在作为权利要求的一些方面的说明,任何功能等效的组合和方法都应落入本发明的权利要求范围。产品、组合和方法的各种修改以及本文所示和所述的产品、组合和方法应落入所附权利要求的范围内。此外,尽管仅具体描述了本文公开的某些代表性产品、组合和方法步骤,但是即使没有具体列举,所述构成、组合和方法步骤的其他结合也应落入所附权利要求的范围内。因此,步骤、要素、组分或组成的结合在本文中明确或未明确提及,然而,即使没有明确说明,步骤、要素、组分和组成的其他结合也包括在内。本文使用的术语“包括”及其变体与术语“包含”及其变体同义使用,并且是开放的,非限制性的术语。尽管术语“包括”和“包含”在本文中已经用于描述各种实施例,但是可以使用术语“基本上由.....组成”和“由.....组成”来代替“包括”和“包含”以提供本发明更具体的实施例,并进行公开。除了在实施例中,或者在另外指出的地方,在说明书和权利要求中使用的表示分量、反应条件等的所有数字至少应该被理解不是试图限制等同于权利要求范围的原则,可以根据有效数字的数目和普通舍入方法来解释。在前面的说明书中已经描述了本发明的原理、优选实施例和操作的例子。然而,意欲在此保护的发明不应被解释为限于所公开的特定形式,因为那些被认为是说明性的而不是限制性的。本领域技术人员可以在不脱离本发明精神的情况下做出各种变化和改变。

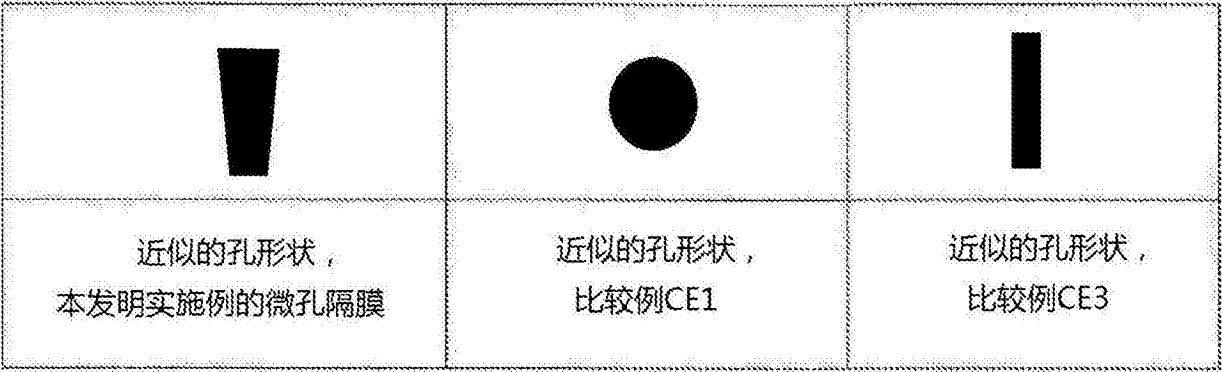


图1

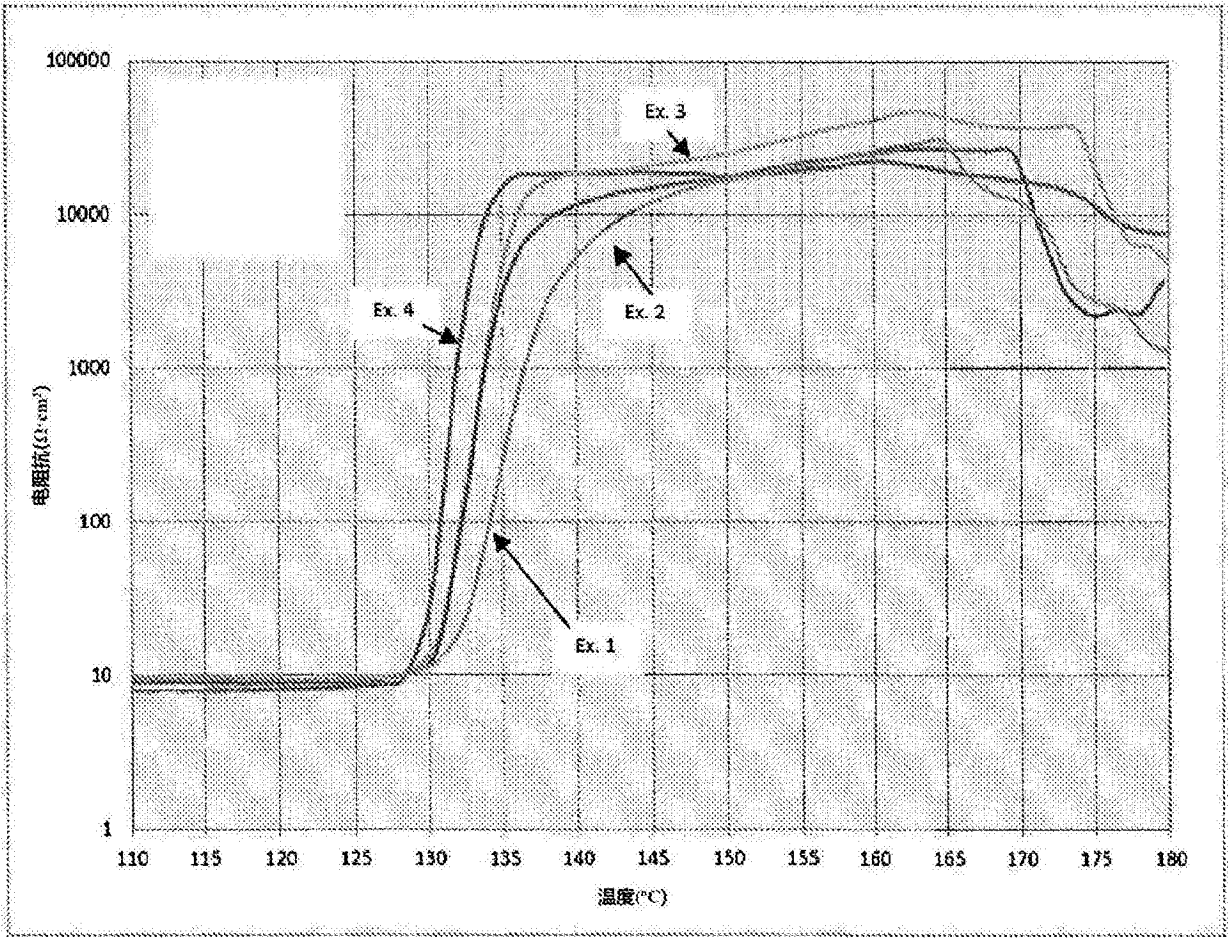


图2

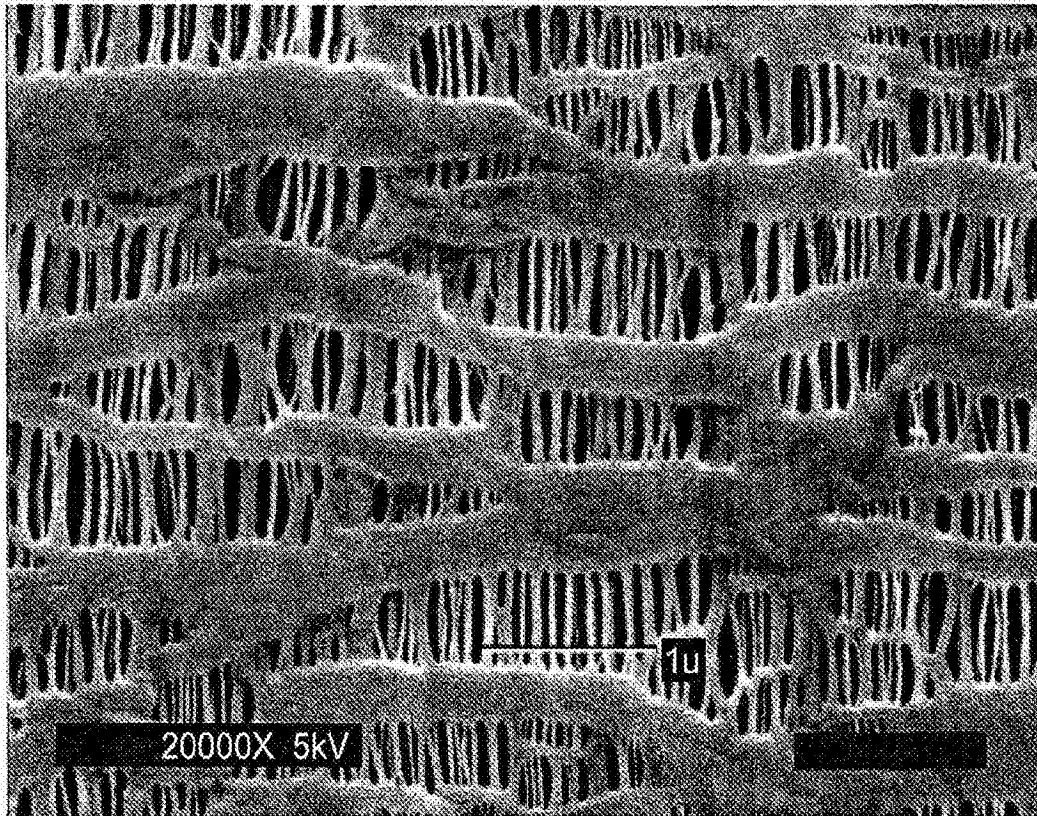


图3

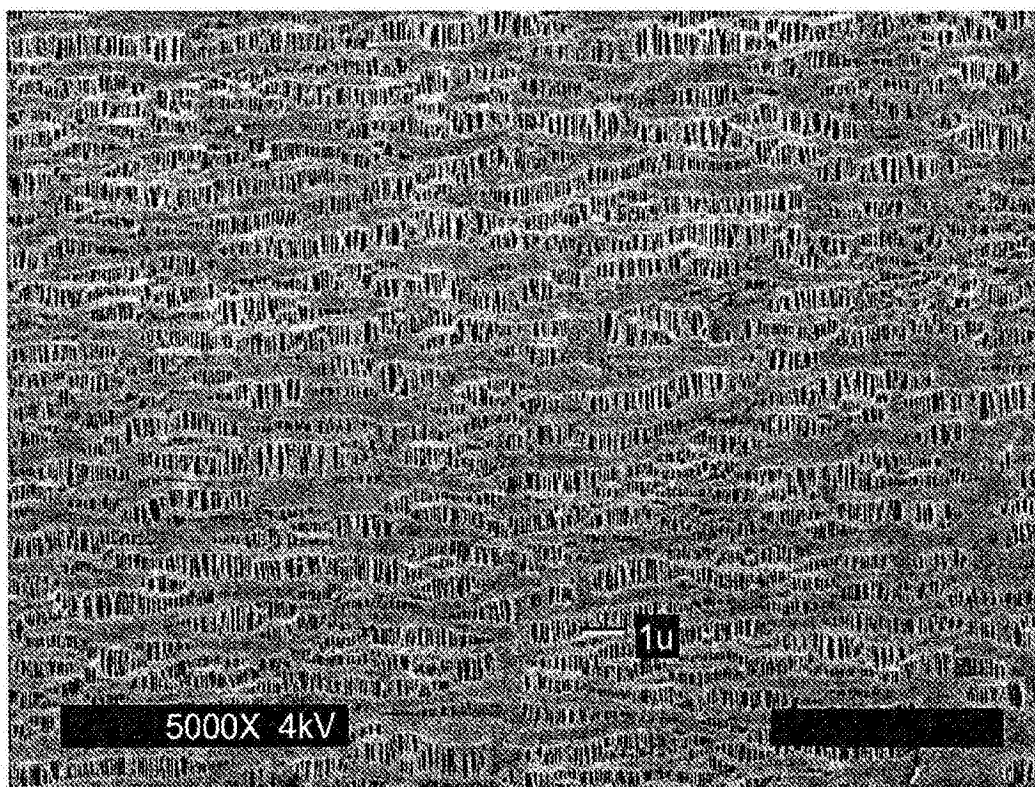


图4

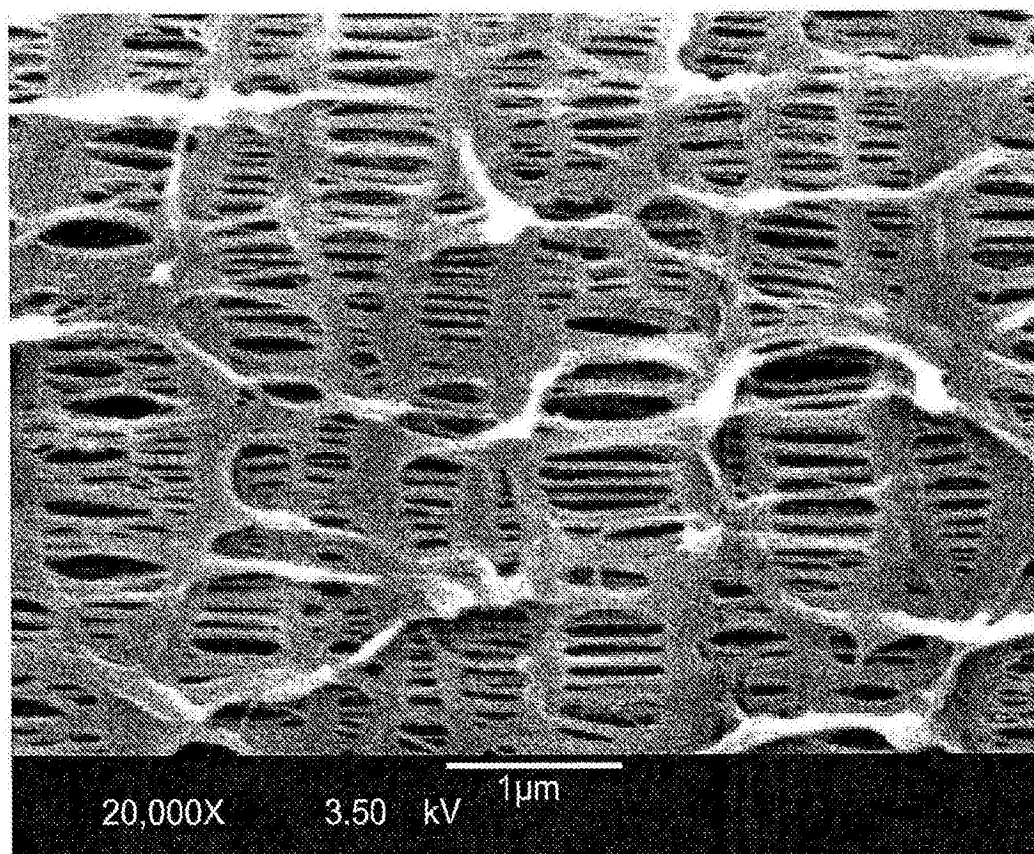


图5

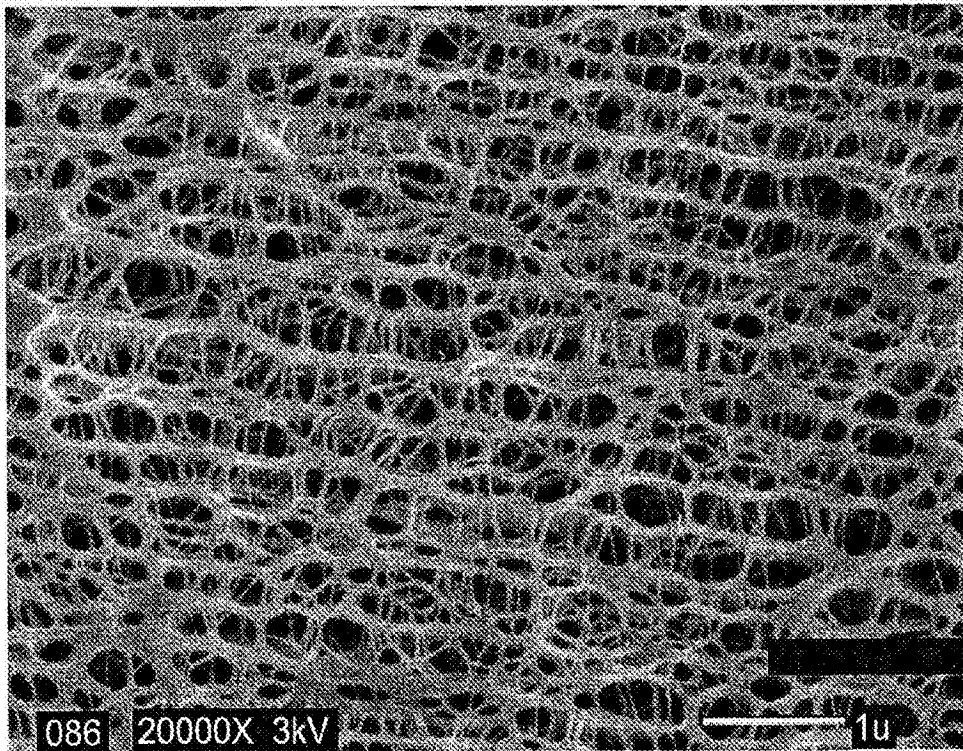


图6

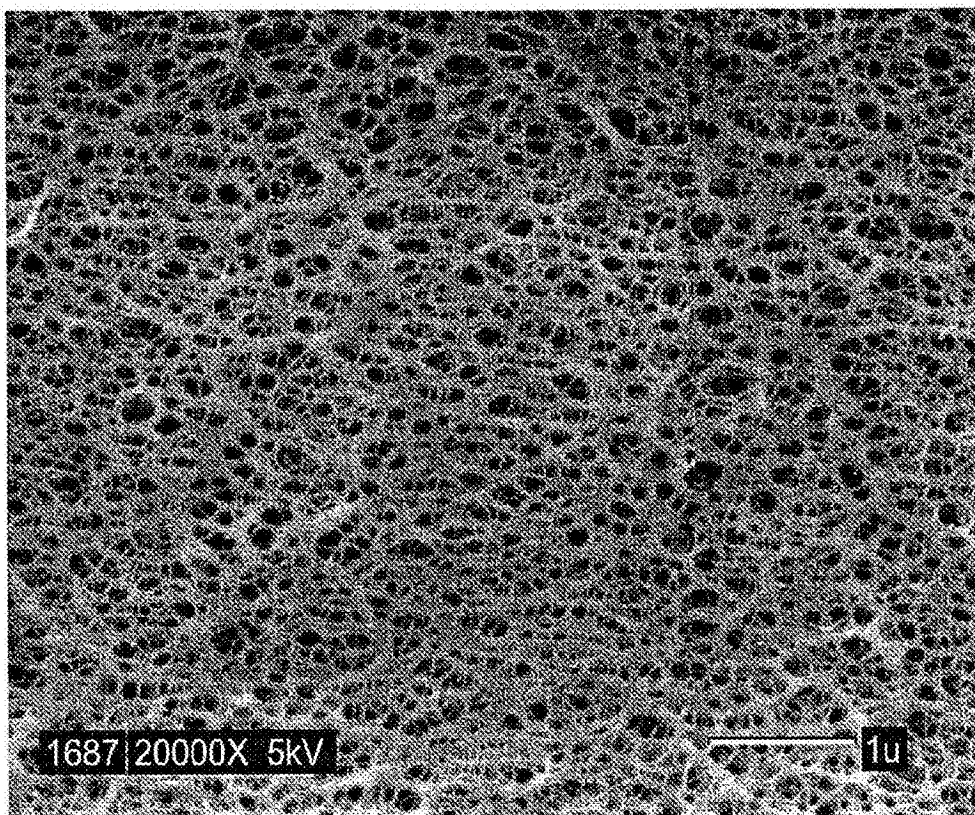


图7

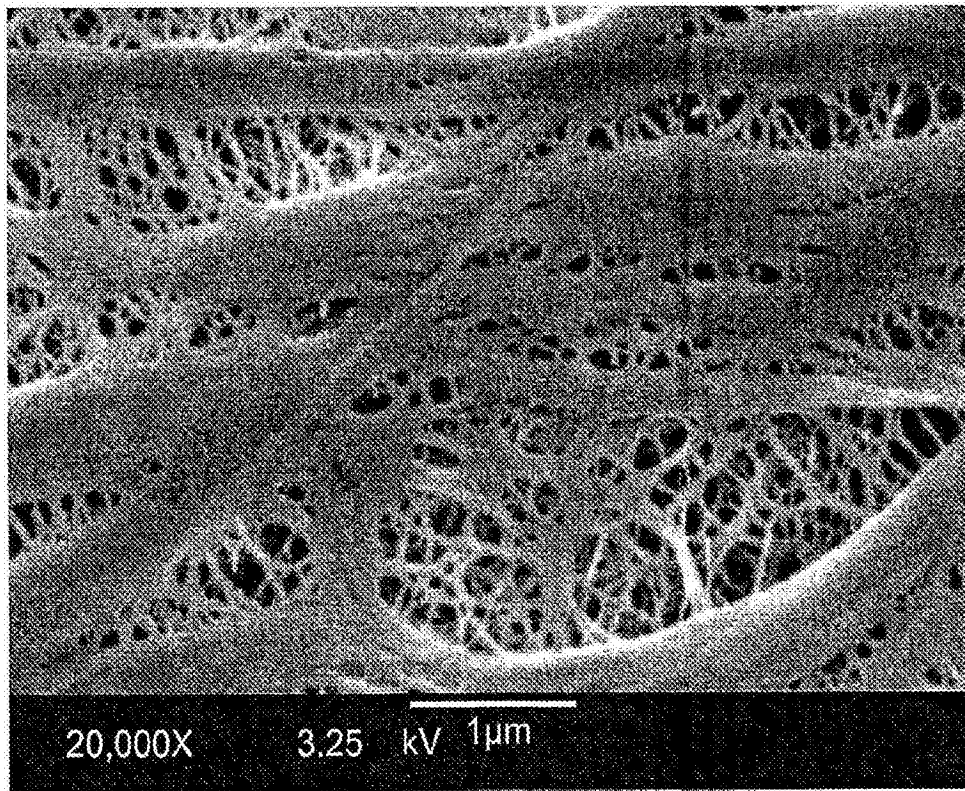


图8

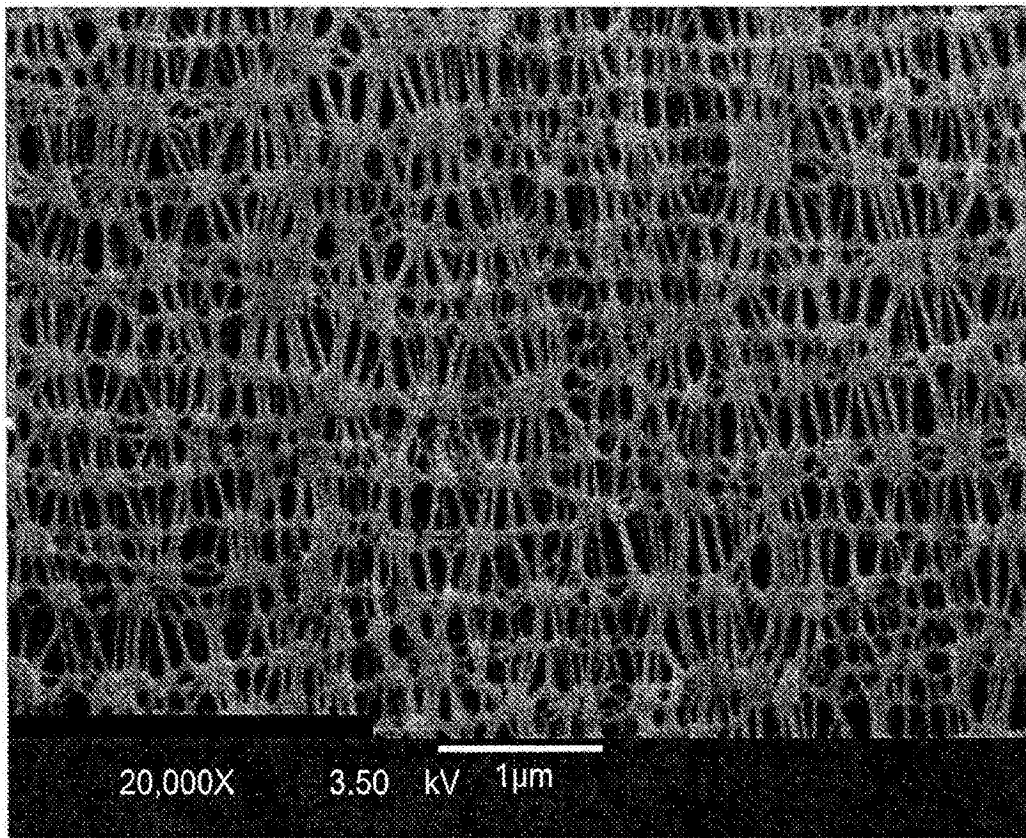


图9

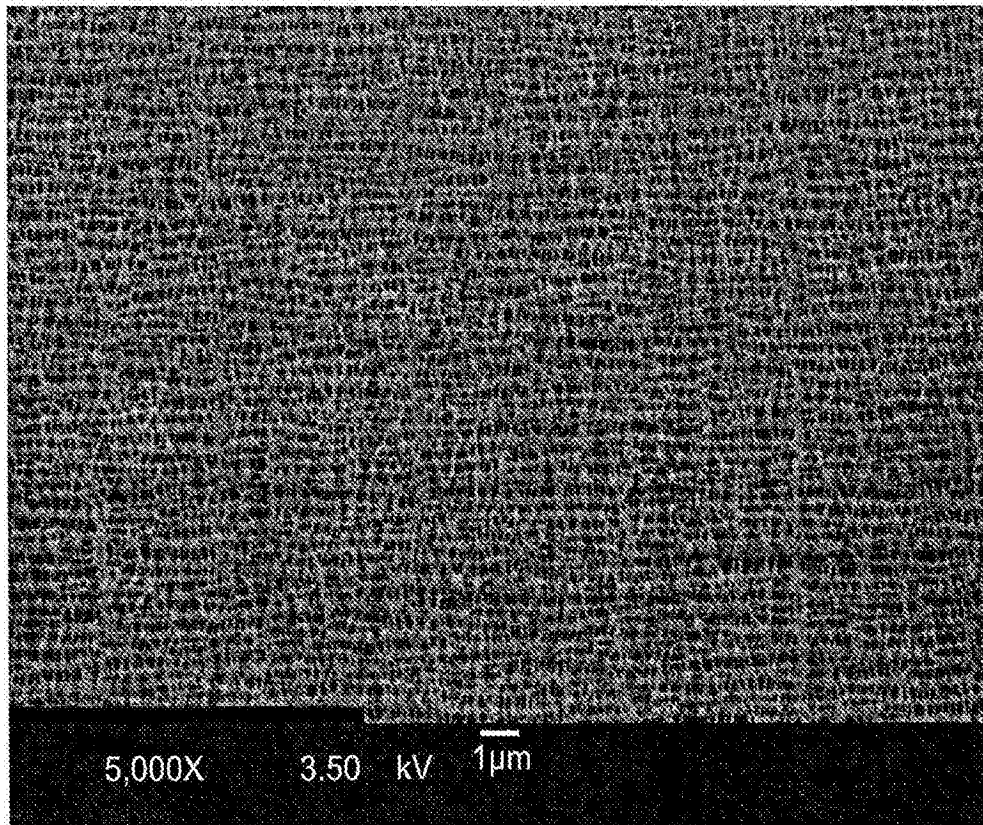


图10

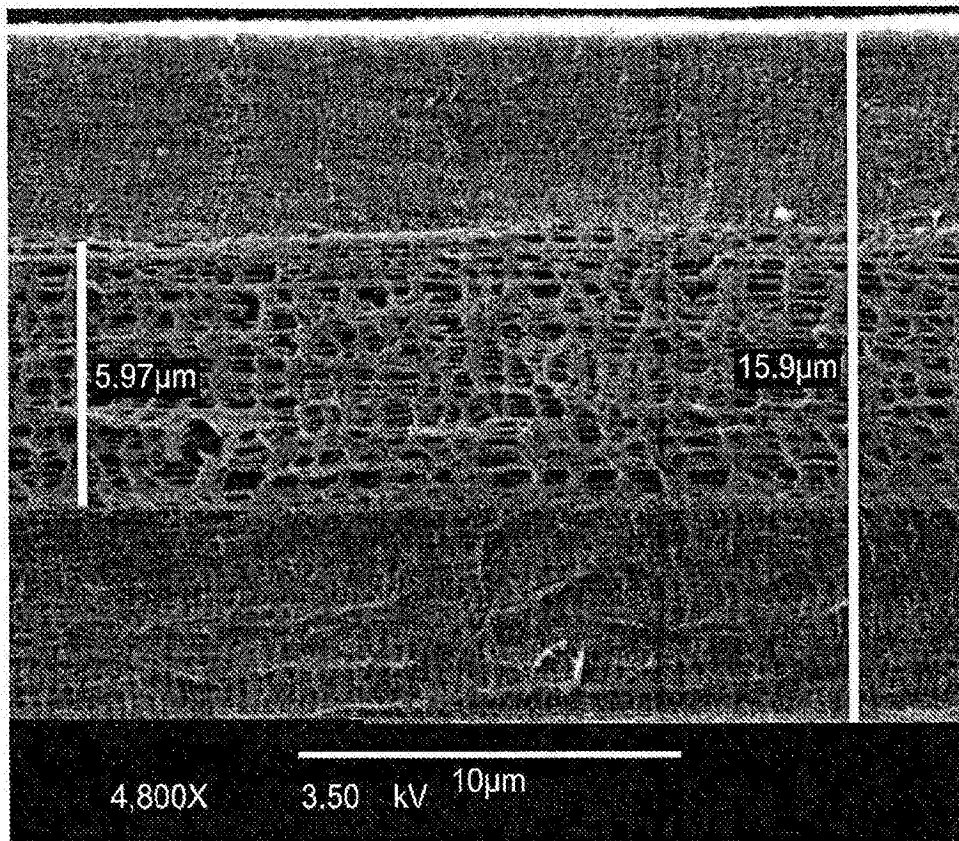


图11

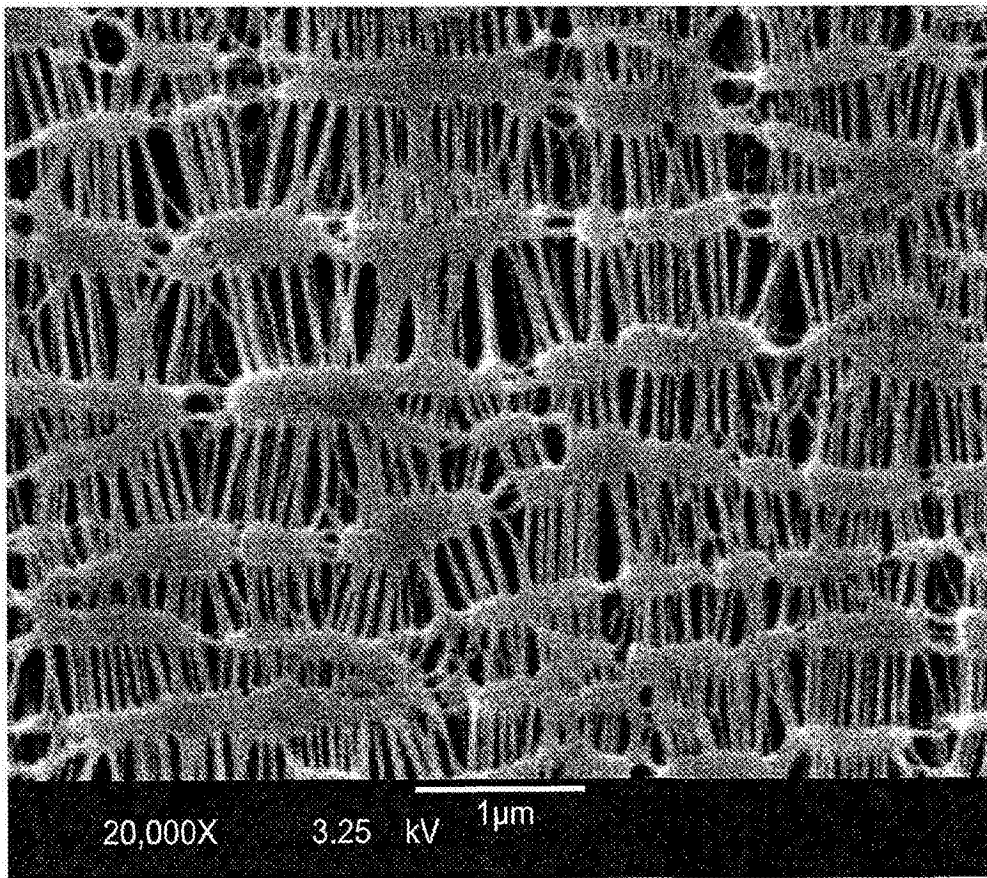


图12

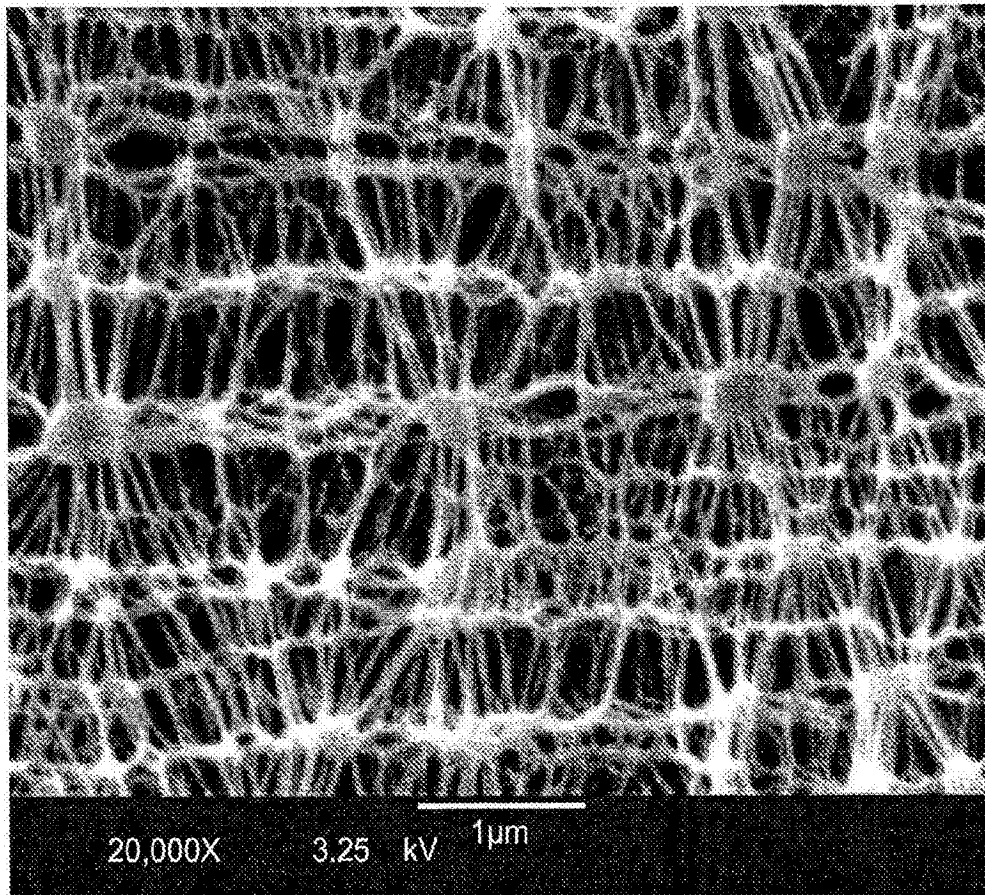


图13