



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 03680 A

[43] 公开日 1987 年 12 月 2 日

(21) 申请号 87 1 03680

(22) 申请日 87.5.19

(30) 优先权

(32) 86.5.19 (33) US (31) 864,376

(71) 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国·纽约州

(72) 发明人 玛里琳·安·福斯特

玛丽·罗伯特·苏查恩斯基

汉斯·沃尔特·奥斯特豪特

(74) 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金

(54) 发明名称 电池隔膜组件

(57) 摘要

本发明公开了一种用于电池的隔膜组件,它含有一种支承热熔片的膜,热熔片是一层涂蜡的纤维。

1.一种电池中使用的隔膜组件，它包含有一种支承热熔片的膜，热熔片是一层涂蜡的纤维。

2.权利要求1 的隔膜组件，其中的膜和热熔片都是多孔的。

3.权利要求1 或2 的隔膜组件，其中的膜是微孔膜。

4.权利要求1 或2 的隔膜组件，其中蜡的熔点为50至150 °C。

5.权利要求1 或2 的隔膜组件，其中的蜡是：

a)石蜡与热塑性聚合物的混合物，

b)蜂蜡，

c)微晶蜡，

d)小烛树蜡，

e)米糠蜡，

f)聚乙烯蜡，或

g)聚丙烯蜡。

6.一种电池，它包含阳极，阴极，电解液和位于阳极和阴极之间的隔膜组件，其特征是隔膜组件包含有一种支承热熔片的膜，热熔片是一层涂蜡的纤维。

7.权利要求6 的电池，它包含有一种锂阳极。

8.权利要求6 或7 的电池，其中含有一种 MnO_2 阴极。

9.权利要求6,7 或8 的电池，其中隔膜组件是多孔的。

10. 权利要求6,7,8 或9 的电池，其中的蜡是：

a)石蜡与热塑性聚合物的混合物，

b)蜂蜡，

c)微晶蜡，

d)小烛树蜡，

e)米糠蜡，

f) 聚乙烯蜡，或

g) 聚丙烯蜡。

11. 权利要求6,7,8,9 或10的电池，其中蜡的熔点为50至150 °C。

12. 权利要求6,7,8,9 或10的电池，其中的电解液是LiBF₄ 在丁内酯和二甲氧基乙烷混合溶剂中的1M溶液。

13. 权利要求6,7,8,9 或10的电池，其中的电解液是LiCF₃SO₃在丁内酯和二甲氧基乙烷混合溶剂中的1M溶液。

电池隔膜组件

本发明涉及电池领域。

电池通过电解液中相反极性电极的化学作用产生电能。有时，由于电池短路，引起电池过热。过热能导致电解液、气化物或熔融的电极材料的漏出。在某些情况下，可能发生爆炸。因此，电池过热可能对使用者和使用电池场所内的其它人造成危险。

美国专利4,075,400 公开的一种电池包括锂阳极、 SOCl_2 阴极和一种织造的电绝缘隔膜。在这样的电池中采用热熔片来防止过热。热熔片由含中毒剂的许多包封微粒组成。包封微粒以细粒物质嵌入隔膜纤维中。当上述专利的电池达到预定温度时，包封物释放出中毒剂。释放出的中毒剂通过使电流断路或与电池中的一种或多种元素化学结合而使电池钝化。中毒剂可以是一种蜡。

问题是在隔膜上或电池电极附近存在未包封的细粒蜡会降低电池的电性能。平均使用寿命、能量释放和最大功率等特性会低于在隔膜上不包含任何细粒蜡微粒的电池的上述特性。

这种具有热熔片的电池的性能有待于改进。

本发明提供一种用于电池的隔膜组合件，它包含一种支承热熔片的膜，热熔片为一层涂蜡的纤维。

本隔膜组件的电池，与美国专利4075400 相比，其使用寿命和能量释放都不会受到不利的影响。

在一个优选的实施例中，本发明的电池包含一个锂阳极和一个二氧化锰 (MnO_2) 阴极。

实施例

下面将叙述阳极、阴极、隔膜、电热熔片以及将它们组合成本发明的电池的技术。虽然在本发明的说明书中，使用的是锂阳极和二氧化锰阴极。但是可以认为在此叙述的含有热熔片的隔膜组件对于大多数电池都是适用的。

隔膜组件必须有足够的孔隙才能使得离子在阳极和阴极间连续流动。这意味着热熔片(涂蜡的纤维层)和支承热熔片的膜都应该是多孔的。制备隔膜组件的材料也必须是a)不溶于电解液,b)电绝缘和c)能够实际上将阳极和阴极隔离开以防止内部短路。

多种织物都可以用作隔膜组件的膜层。常用的织物是,例如商品名为Kiara™ 9120或9123(60%聚酯,40%聚乙烯,织物密度分别为7克/米²和14克/米²,Chicopee 工业区,新布伦斯威克,新泽西州)的非编织聚合物和织物密度为20.9克/米²的Pellon聚酯。Pellon聚酯包括编织和非编织的织物。

涂蜡纤维层在膜表面上不会形成堵塞膜孔的复盖物。否则会阻断离子流,即电流的流动。

能涂敷到纤维上并在一定温度下熔融和流动的大多数物质可以用作形成热熔片的蜡质物。

可以使用熔点在30-200℃,最好50-150℃范围的蜡。特别合用的蜡是Tissue Prep(石蜡和热塑聚合物的结合,熔点56-57℃),蜂蜡(柯达,白色,熔点63℃)微晶蜡(Strahl和Pitsch#96,熔点63-65℃),小烛树蜡(Strahl和Pitsch,熔点67-70℃),Polywax™ 500(Petrolite公司,用差示扫描量热法测定熔点为79.9℃),米糠蜡(弗兰克B.Ross公司,差示扫描量热法测定熔点为81℃),Epolenes C-18(95-97℃)和E-14(熔点100℃)(Eastman Kodak公司),Petrolite Bareco硬微晶C700(熔点91℃)(Petrolite公司)和Ross蜡160(弗兰克B.Ross公司,熔点143-157℃)。

可以使用标准涂敷技术涂敷蜡(刷涂,喷涂,浸涂,刮涂,辊涂,静电喷涂,无空气喷涂,流化床等等)。

隔膜组件和包括这类组件的电池一般结构如下。

用一条宽1.25英寸非织造的聚乙烯涂敷的聚酯织物(Kiara™ 9123)制成隔膜组件。织物纤维用米糠蜡涂敷。也可以用上述任何一种蜡。用加热套将蜡在200 毫升三颈圆底烧瓶中熔化。用可调自耦变压器控制烧瓶温度在80至90℃之间。用气刷(空气压力14磅,喷咀尖至织物距离为15厘米)将蜡喷涂到非织造织物的纤维上。外径6.35毫米(1/4英寸)的不锈钢管浸入熔蜡中,将蜡传送到气刷的喷咀,为了防止喷咀被固态蜡堵塞,气刷喷咀用加热带包裹。依靠发动机控制传送和卷辊使织物以1.524 米/分(5英尺/分)速率通过喷涂咀。

蜡喷涂到织物上后,蜡以细粒的形式附在织物的纤维上。然而,如果停留在这个状态,细粒蜡的微粒会降低电池性能。为了避免这种情况,将带有椭圆镜的红外灯线型加热器放在气刷和卷辊之间以熔化织物纤维上的蜡。控制供给加热器的电压和调节灯罩前表面与织物间的距离以达到理想的熔融。当熔融完成时,尽管单根纤维是涂蜡的,但织物是多孔的。这就形成了热熔片。

同时让涂蜡纤维层和微孔聚丙烯膜通过一对聚丙烯轧辊把上述3.18厘米宽的涂蜡纤维带与3.18厘米宽0.025 毫米厚的聚丙烯膜(Celgard 2500)微孔带层压在一起,组成含有热熔片的隔膜组件。

在电池结构中涂蜡层可以面朝阴极或阳极,在电池装配中涂蜡隔膜可以与阴极接触也可与阳极接触。在此叙述的实例中涂蜡层面朝阳极。

阳极实质上是两片叠片,它由覆有锂的不锈钢箔电流收集片组成。不锈钢箔的一部分不被覆盖,经加工形成阳极端。

隔膜组件以涂蜡纤维层面朝锂的形式紧贴在锂阳极的表面。阳极由一条0.203 毫米(0.008英寸)厚的锂箔层叠到同样大小的0.025 毫米

(0.001英寸)厚的304 不锈钢箔片上组成。

MnO₂阴极包含一个一面或两面都涂有MnO₂、碳和聚四氟乙烯(Teflon™)混合物的不锈钢集电栅网。不锈钢集电栅网的一小部分未涂上述混合物并在一端成型以用作阴极端。

完整的电极组件为：隔膜固定在阳极上，阴极紧靠隔膜，使得阴极端和阳极端并列而又不相接触。在本发明的实施例中阴极的长度约为阳极的一半。然后整个阳极被折叠，阴极不折叠而形成叠层结构，在上述结构中，阴极夹在阳极褶层之间。

接着，把整个电极组件折叠或卷成一定的形状，使其实际上能装入电池空间。

用欧姆计对内短路校验后，把三个这样的电极组件分别插入电池壳内有隔板的隔室中组成电池。然后把三个电极组件串联起来。将譬如含有1M LiBF₄的4-丁内酯和二甲氧基乙烷的体积百分数为70:30 的溶剂混合物的电解液加到电池中得到一个由三个电池组成的9 伏电池组。其它的电解液可以是LiCF₃SO₃在碳酸亚丙基酯和二甲氧基乙烷混合溶剂中或在4-丁内酯和二甲氧基乙烷混合溶剂中的溶液。

其它可使用的阳极材料包括碱金属(Na 和K),Li-Al合金,Li-Si合金,Li-B合金和元素周期表的Ia和II a 族的金属。可用作集电片和支撑物的金属箔包括如Ni、不锈钢、Al和Ti诸金属。

可以用作本发明的电极组件的各种阴极材料除MnO₂外包括FeS₂、FeS、CuO、Bi₂O₃和各种形式的多氟烃，即(CF_x)_n，式中 $x \leq 1.2$,n为某个不确定的大数。

本发明的电池的电性能

1.短路

按照上述工艺过程用包含热熔片的隔膜组件和不包含热熔片的隔膜组件制备的两种电池经0.04欧姆导线短路。监测在短路期间电池的表面

温度和电流与时间的关系。对比的短路数据列于表I。有热熔片和无热熔片的电池具有相近的初始极限电流(Ie)(此处“极限电流”与“短路电流”意义相同)。这表明电池的功率相近。然而，包含热熔片(20 克 / 米² 米糠)的电池其最高的表面温度(T)为74℃，而无热熔片的两个对照电池最高表面温度分别为112℃和108℃。包含热熔片的电池没有泄漏或膨胀。而两个对照电池都膨胀并流出大量的电解液。

表I 有热熔片和无热熔片的电池的热性质

隔膜组件	实施例组	对照组	
	涂米糠蜡纤维的 Kiara™ 9123 织物压 叠到Celgard™ 2500 上	Celgard 4510*	
涂蜡量(克/米 ²)	20	0	0
短路电流Ie(A)	2.6	2.5	2.7
表面最高温度(℃)	74	112	108
达到最高表面温度的 时间(分)	7	13	11
外壳完整性	很微弱泄漏	泄漏	泄漏

*Cegard 4500 是Celgard 2500 加上无蜡的非织造物层。

2.经90欧姆连续放电

包含表I 所述热熔片的电池连续放电特征与无热熔片而用同样方法制备的四个电池的连续放电特征进行比较。经90欧姆负载放电至6 伏切断。使用热熔片的那对电池的工作电压、得到的电荷和能量的平均值与无热熔片的电池得到的值相差在3%以内。可以认为，热熔片的存在对大

约80毫安的电流消耗时的连续放电特性无不利影响。

3.0.45安培恒流脉冲放电。

以0.45安培,10%脉冲频宽比(脉冲保持时间3秒,间歇时间27秒)恒流脉冲放电至3.5伏特截止,用来评价有和无热熔片的电池。每种类型试验两个电池。选择这些试验条件模拟照相机中典型的闪光/充电循环。对于三个重要参数,每对电池试验数据的平均值事实上均有利于使用热熔片的电池。使用热熔片的电池与没有热熔片的电池比较,其工作电压高5%,得到的电荷高8%,得到的能量高14%。可以认为,热熔片的存在对在0.45安培,10%频宽比时的恒流放电特性无不利影响。

上述数据证明,短路时,包含热熔片的隔膜组件可以热控制电池;同时不损害中等电流连续放电或大电流脉冲放电时的电池电特性。

具有细粒热熔片的电池的特征

本实施例说明具有细粒蜡微粒作热熔片(类似于美国专利4075400的热熔片)的隔膜组件的电池的特征。

在本对比例中使用的是一种与本发明的实施例电池所用的不同的蜡(熔点64℃)。使用的蜡熔点较低,并希望该种蜡比高熔点的蜡更早地切断电池电路。然而,我们没有任何理由相信它会对电池的电性能产生不利的影响。

还要提到,本对比例使用商品的,由非织造聚丙烯织物和喷涂有蜡的微孔聚丙烯组成的预叠片。这样的隔膜组件非常类似于前面实施例中把涂蜡的非织造物加压层叠到微孔Celgard™ 2500上制得的组件。但在本实施例中,蜡微粒不进行熔化。

A.制造

将小烛树蜡和Tissue Prep^R的50:50(重量)混合物涂在3.18厘米(1.25英寸)宽的隔膜织物(Celgard™ 4510)带上。使用本说明书已叙述过的喷涂法将蜡涂于Celgard隔膜的无纺布面上。不使用任何熔融步

骤来熔化蜡。用本方法发现蜡细粒不局限在非织造织物纤维上。

含有细粒蜡的隔膜(约20克/米²)以涂蜡层面朝锂的方式加压层叠到锂阳极表面上。一连串这样的阳极与前述的MnO₂阴极组合。并按以前所述方法组成电池。

B.电特性

1.短路

装有上述细粒蜡隔膜的样品电池经0.04欧姆导线短路,并监测表面温度和电流。随着电流的截断表面温度仅上升到68℃,这是由于蜡微粒的存在。电池无膨胀和泄漏。

2.经90欧姆(Ω)连续放电。

完全象上述短路试验那样制备的电池通过90欧姆负载放电至6伏切断。使用寿命和放出能量的平均值比本发明中使用的具有隔膜组件的电池得到的值低10-15%。

上述数据表明,包含本发明的隔膜组件的电池与无热熔片的隔膜电池比较,其工作电压,使用寿命和脉冲放电时由电池放出的能量均得到意外的改善。熟悉本技术的人通常会认为由于热熔片的存在会增大电池的内阻,降低电池的性能。

而且,含有本发明的隔膜或隔膜组件的电池,其电池性能不发生下降,而使用美国专利4075400的细粒蜡中毒剂的电池的性能会下降。

相反,本发明的电池的实施例需要把蜡涂到非织造物织物的纤维上,然后熔融。而且,本发明的隔膜组件中使用的热熔片不需要包封用作熔片的材料的工序。