

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410058886.1

[51] Int. Cl.

H01M 2/14 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B29D 7/01 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年2月4日

[11] 授权公告号 CN 100459227C

[22] 申请日 2004.8.3

[21] 申请号 200410058886.1

[30] 优先权

[32] 2003.8.7 [33] US [31] 10/636,115

[73] 专利权人 思凯德公司

地址 美国北卡罗来纳

[72] 发明人 罗纳德·W·考尔

[56] 参考文献

CN 1271184 A 2000.10.25

US 5691047 A 1997.11.25

审查员 赵中琴

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 柴毅敏

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

电池隔膜及其制造方法

[57] 摘要

一种电池隔膜，包括多层式薄膜，上述薄膜的各单个层通过加热和加压接合在一起，同时具有一个剥离强度为大于或等于每英寸40克(1.6g/mm)和一个厚度为 ≤ 25 微米。用于制造电池隔膜的方法包括以下步骤：挤塑并卷起一个第一母体薄膜，挤塑并卷起一个第二母体薄膜，将第一和第二母体薄膜解卷，将第一和第二薄膜叠加以便形成一种整个叠加式母体，将整个叠加式母体薄膜层压，将多个层压的整个叠加式母体薄膜叠加起来，及使叠加的多个层压的整个叠加式母体薄膜形成微孔。

1. 一种制造锂电池的电池隔膜的方法，该电池隔膜为多层式微孔薄膜，上述薄膜的各层通过加热和加压接合在一起，所述多层式微孔薄膜的剥离强度为大于 1.6g/mm 且厚度为 ≤ 25 微米，该方法包括以下步骤：

挤塑和卷起第一母体薄膜；

挤塑和卷起第二母体薄膜；

将第一和第二母体薄膜解卷；

将第一和第二母体薄膜叠加起来，以便形成整个叠加式母体薄膜；

在温度处于 145℃-170℃ 范围内的加热的压送辊之间以大于 30.5m/min 的速度将整个叠加式母体薄膜层压；

将经过层压的整个叠加式母体薄膜卷起；

将已经卷起的多个经过层压的整个叠加式母体薄膜叠加起来；及

使上述多个经过层压的整个叠加式母体薄膜形成微孔。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中，挤塑第一或第二母体薄膜还包括用缝模、T 模或吹塑薄膜模挤塑。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中，整个叠加式母体薄膜是 3 层母体薄膜。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其中，三层母体薄膜是聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯母体薄膜。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其中，层压是在大于 38.1m/min 的速度下进行。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其中，层压是在大于 45.7m/min 的速度下进行。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其中，层压是在大于 61.0m/min 的速度下进行。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其中，压送辊温度在 155℃-165℃ 范围内。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其中，压送辊压力在每线性厘米

17.7-141.7 公斤的范围内。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中，压送辊压力在每线性厘米 17.7-53.1 公斤的范围内。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其中，一个冷硬轧辊随压送辊而动。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其中，冷硬轧辊温度在 20°C-45°C 范围内。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其中，冷硬轧辊温度在 25°C-40°C 范围内。

14. 如权利要求 11 所述的方法，其中，空气刀安放在压送辊和冷硬轧辊之间。

15. 如权利要求 11 所述的方法，其中，边缘修整刀随冷硬轧辊而动。

16. 如权利要求 1 所述的方法，其中，多个层压的整个叠加式母体薄膜是至少 6 个层压的整个叠加式母体薄膜。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其中，多个层压的整个叠加式母体薄膜是至少 12 个层压的整个叠加式母体薄膜。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其中，多个层压的整个叠加式母体薄膜是至少 16 个层压的整个叠加式母体薄膜。

19. 如权利要求 1 所述的方法，其中，使上述多个经过层压的整个叠加式母体薄膜形成微孔的步骤通过从包括干法和湿法的组中选择的方法实现。

电池隔膜及其制造方法

发明领域

一种微孔层压式膜作为一种电池隔膜，尤其是在各种锂二次电池中是有用的，并且它的制造方法在本文中公开。

发明背景

利用微孔多层式膜作为电池隔膜是已知的。例如，见美国专利 No. 5, 480, 745; No. 5, 691, 047; No. 5, 667, 911 ; No. 5, 691, 077; 及 No. 5, 952, 120。

美国专利 No. 5, 480, 745 公开了通过共挤塑多层式母体或是通过在 152℃ 下热焊各预成型的母体层形成多层式薄膜。多层式母体用无论哪种技术形成，然后都通过退火和拉伸形成微孔。没有提到叠加各母体用于形成微孔的步骤。

美国专利 No. 5, 691, 047 公开了通过共挤塑多层式母体或是通过在加热 (120-140℃) 和加压 (1-3kg/cm²) 下将 3 个或多个母体层结合形成多层式薄膜。在加热和加压下，以 0.5-8m/min (1.6-26.2ft/min) 的速度所形成的母体，具有一个剥离强度是在 3-60g/15mm (0.2-4g/mm) 的范围内。在一些例子中，一种 34 μ 隔膜具有一个剥离强度为 1g/mm，及另一种为约 0.5g/mm。多层式母体用无论哪种技术形成，都是然后通过退火和拉伸形成微孔。没有提到叠加各母体用于形成微孔的步骤。

美国专利 No. 5, 667, 911 公开了通过将交叉铺放的微孔薄膜结合 (通过加热或加压或通过胶粘剂) 形成多层式薄膜，来形成一种多层式微孔薄膜。各微孔薄膜利用加热 (110℃-140℃) 和加压 (300-450psi) 和在 15-50ft/min (4.6-15.2m/min) 的线速度下层压在一起。

美国专利 No. 5, 691, 077 公开了通过利用加热和加压 (压延)，或用胶粘剂，或用模型焊接，使若干微孔薄膜结合，以便形成一种多层式微孔薄膜，形成多层式薄膜。压延在 125℃-130℃ 下停留时间为 2-10 分钟

进行。将四(4)个叠加式多层微孔母体在一个压送辊之间压延。

美国专利 No. 5, 952, 120 公开了通过挤塑若干无孔母体, 将若干无孔母体接合在一起, 将接合在一起的无孔母体退火, 及将接合在一起的无孔母体拉伸, 以便形成一种多层式微孔薄膜, 形成多层式薄膜。至少四(4)个三层母体同时通过焊接、退火和拉伸步骤。焊接是在 128℃ (在 125℃-135℃ 温度范围内) 以一个 30ft/min (9.1m/min) 的线速度于压送辊之间进行, 以便产生一种剥离强度为 5.7g/in (0.2g/mm), 及在 128℃-130℃ 下以一个 40ft/min (12.2m/min) 的线速度于压送辊之间进行, 以便产生一种剥离强度为 30g/in (1.2g/mm)。

尽管上述各方法已经生产出了市场上可以生存的多层式微孔薄膜适合于用作电池隔膜, 但对隔膜制造者和电池制造者这两部分有一个希望是这类薄膜必须具有较大的层间粘着力 (亦即使各单个层相互剥离的阻力, 上述阻力用剥离强度量度)。上述的一种方法是将多层式薄膜共挤塑。从共挤塑, 可以得到一种无限大的剥离强度, 因为各聚合物在各层之间的界面处挤塑期间粘合在一起。然而, 当各单个层挤塑并且随后接合 (或层压) 在一起时, 剥离强度受到了限制 (如上所述)。

因此, 有必要改良通过将各母体层压在一起制得的多层式微孔薄膜的剥离强度。

发明概述

一种电池隔膜包括一种多层式薄膜, 上述薄膜的各单个层通过加热和加压接合在一起, 上述多层式薄膜具有一剥离强度为大于或等于每英寸 40 克 (1.6g/mm) 和一个厚度为 ≤ 25 微米。用于制造电池隔膜的方法包括以下步骤: 挤塑和卷起一第一母体薄膜, 挤塑和卷起一第二母体薄膜, 将上述第一和第二母体薄膜解卷, 将第一和第二母体薄膜叠加起来以便形成一个整体叠加式母体, 层压上述整体叠加式母体, 卷起经过层压的整体叠加式母体薄膜, 将多个经过层压的整体叠加式母体薄膜叠加起来, 及使叠加的多个经过层压的整体叠加式母体薄膜形成微孔。

对发明的详细说明

电池隔膜是指一种供在电化学电池和电容器中使用的薄膜或膜。电

化学电池包括一次（不可再充电的）电池和二次（可再充电的）电池，如基于锂化学的电池。这些薄膜用聚烯烃类化合物制造，例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯，它们的混合物及它们的共聚物。聚丙烯（包括等规立构的和无规立构的）和聚乙烯（包括 LDPE（低密度聚乙烯），LLDPE（线性低密度聚乙烯），HDPE（高密度聚乙烯），和 UHMWPE（超高分子量聚乙烯））及其混合物和它们的共聚物是优选的聚烯烃类，上述聚烯烃类用来制造供这些应用的市售薄膜。这些薄膜可以通过 CELGARD®法（也通称为干法、亦即，挤塑-退火-伸长）或是通过一种溶剂提取法（也通称为湿法或转相法或 TIPS（热感应分离法））或通过颗粒物拉伸法制造。这些薄膜当中的某些，亦即用干法制造的那些薄膜常常是多层式薄膜。多层式薄膜是优选的，因为它们具有停工能力（亦即，万一短路时可以使离子的流动停止）。一种常用的多层式薄膜是三层式薄膜。一种流行的三层式薄膜具有一种聚丙烯（PP）/聚乙烯（PE）/聚丙烯（PP）结构，另一种结构是 PE/PP/PE。另一种隔膜是一种 5 层式薄膜，所述 5 层式薄膜具有一种 PP/PE/PP/PE/PP 或一种 PE/PP/PE/PP/PE 结构。这类隔膜具有一种厚度小于 3 密耳（75 微米， μ ）。优选的是，厚度是在 0.5-1.5 密耳（12-38 μ ）范围内（厚度是用一个精密测微计跨过薄膜的宽度 30 次测量结果的平均值，上述精密测微计具有一个 0.25 英寸直径在八（8）psi 下接触样品的模圆）。最优选的是，厚度是在 0.5-1.0 密耳（12-25 μ ）范围内。粘合力（通过剥离强度测得的层间粘合力-用一种 Chatillon TCD-20 剥离力试验机，Digital Gram Gangt DFG-2 型和 GF6 凸轮式 Grips，样品-1 英寸（2.54cm） \times 6-8 英寸（15.24-20.32cm），用透明带使各外层与中间层脱壳 1 英寸（2.54cm），并将一个外层和中间层安放在夹紧装置中）大于 40 克/英寸（1.6g/mm），优选的是大于 50g/in（2.0g/mm），而最优选的是大于 60g/in（2.4g/mm）。其它的薄膜性能是：Gurley < 30 秒（Gurley-ASTM-D726（B）-通过 Gurley Densometer（比如 4120 型）测得的对气流的阻力，在 12.2 英寸水柱压力下 10cc 空气通过 1 平方英寸产品所需的时间（秒），10 个样品取平均值）。单位重量在 0.5-2.0mg/cm² 范围内（单位重量是 3 次称重的平均值-从跨过样品的宽度/平方英尺样

品在精度为 0.0001g 的精密天平上称重)。收缩率 (%) 小于或等于 5.0% (收缩率是从跨过薄膜的宽度取 3 个 10cm 样品的平均值, 将上述 3 个样品进行测量, 于 90℃ 空气中暴露 60 分钟并重新测量, 取平均值报告), 击穿强度 ≥ 360 克(击穿强度是从跨过样品宽度进行 10 次测量的平均值。使用一种 Mitech Stevens LFRA 构造分析仪。针状物直径为 1.65mm, 具有一个 0.5mm 的半圆。下降速率是 2mm/sec, 和偏转量是 6mm。薄膜紧紧夹持在带有一个 11.3mm 中心孔的夹紧装置中。最大阻力是击穿强度) i 。气孔尺寸为约 $0.04 \times 0.09 \mu$ 。计算得的孔隙度为小于 60%, 优选的是约为 40%。计算得的密度为 $100 - (\text{表观密度}/\text{树脂密度})$, 而对多层式薄膜, 计算得的密度为 $100 - \sum (\text{表观密度}/\text{树脂密度})_i$ 。

在制造这些薄膜时, 方法一般包括: 挤塑无孔的母体; 将各无孔的母体接合在一起; 及将各接合在一起的母体制成多孔性的。例如, 在一种湿法中, 将基体成分和可提取的成分的混合物进行挤塑, 以便形成一种无孔的母体薄膜。将各母体薄膜叠加用于接合, 叠加是按所希望的终端产品的构造进行。然后使各经过叠加的母体薄膜接合。此后, 将接合在一起的叠加式母体薄膜通过置于一个提取槽中形成微孔, 在上述提取槽中用溶剂从基体成分中除去可提取的成分。另一方面, 在干法中, 将各种基体成分进行挤塑, 以便形成一种无孔的母体薄膜。将各母体薄膜叠加用于接合, 叠加是按所希望的终端产品的构造进行。然后使各经过叠加的母体薄膜接合。此后, 将接合在一起的叠加式母体薄膜通过使薄膜经受退火步骤和然后经受拉伸步骤形成微孔, 此处拉伸在各基体成分中结晶区和非晶区的界面处引起孔隙形成。本发明将参照干法进一步说明。

挤塑母体薄膜是常规方法。例如, 见美国专利 No. 5, 480, 945; No. 5, 691, 047; No. 5, 667, 911; No. 5, 691, 077; No. 5, 952, 120; 及 No. 6, 602, 593。各母体成分是聚烯烃类。聚烯烃类优选的是任何适合于吹制薄膜生产或者缝模薄膜生产的聚烯烃。最优选的是适合于吹制薄膜或者缝模薄膜生产的聚乙烯和聚丙烯。将无孔隙的母体薄膜挤塑和卷起。例如, 在吹制薄膜法中, 将一种管状型坯挤塑、折叠和卷起, 而在缝模或 T

模法中，将平的型坯挤塑并卷起。这些无孔隙的母体薄膜中每个薄膜都变成多层式微孔膜的其中一层。

接着实施两个或多个无孔隙母体薄膜的层压（比如，通过压送辊用加热和加压力接合）。在叠层机中接合之前，按常规方式将无孔的母体薄膜解卷和叠加。解卷和叠加可以如美国专利 No. 5, 691, 077 和 No. 5, 952, 120 中所示进行，不过一次只有一组经过叠加的无孔隙母体薄膜（亦即，一组是按所希望的最终微孔膜的构造铺放的一垛母体薄膜）穿过母体的热压送辊。一种优选的构造是一种具有 PP/PE/PP 铺放模式的三层母体。优选的是，较高熔点材料（比如，在 PP/PE/PP 中的 PP）母体比较低熔点材料（比如，在 PP/PE/PP 中的 PE）母体宽，以便防止粘附在热的压送辊上。穿过热的压送辊的线速度大于每分钟 50 英尺（15.2m/min），而通常是在 50-200fpm（英尺/分）（15.2-61m/min）范围内。优选的是，线速度大于 100fpm（30.5m/min），更优选的是 125fpm（38.1m/min），而最优选的是，150fpm（45.7m/min）。加热的压送辊温度在 100-175℃ 范围内，优选的是 145-170℃，而最优选的是 155-165℃。压送辊的压力是在每线性英寸 100-800 磅（pli）（每线性 cm17.7-141.7kg）范围内，优选的是 100-300pli（每线性 cm17.7-53.1kg）。

在这之后，将接合的叠加式无孔隙母体卷起，上述无孔隙母体经过加热用于接合。然而，在卷起之前，理想的情况是将薄膜冷却。这种冷却优选的是利用一种冷硬轧辊完成。冷硬轧辊的温度可以是在 20-45℃ 范围内，优选的是在 25-40℃ 范围内。最优选的是，这个薄膜在接触冷硬轧辊之前，低于最外层的玻璃转变温度（T_g）。这防止薄膜粘附到冷硬轧辊上。为了帮助冷却和跨过薄膜宽度冷却的均匀性，可以在热的压辊和冷硬轧辊之间应用一种空气刀。最后，接合在一起的无孔隙叠加式母体可以沿着薄膜的侧向边缘卷曲。如果那样，则可以在卷绕之前用修边刀来除去卷曲。两组叠加式无孔隙的母体可以同时卷绕到一个辊上。

此后，接合在一起的叠加式母体薄膜随时可以形成微孔。将多个接合在一起的叠加式母体薄膜叠加。至少将四（4）个接合在一起的叠加式母体薄膜叠加用于进一步处理，优选的是可以将至少六（6）个，最优选

的是至少十二(12)个,和还更优选的是至少十六(16)个接合在一起的叠加式母体叠加用于进一步处理。然后将多个接合在一起的叠加式薄膜同时退火,和然后按常规方法拉伸。例如,对于典型的退火和拉伸条件见:美国专利 No. 5,480,945; No. 5,691,047; No. 5,667,911; No. 5,691,077; No. 5,952,120;和 No. 6,602,593。

上述发明将通过下面一些例子进一步加以说明:

在下面例子中,各薄膜用同样的方法形成,不过例1和3是用本发明的方法接合在一起,而对照例2和4是按照美国专利 No. 5,952,120中所述的方法制备。本发明方法之前的层压参数如上所述,参照优选的范围。例1和对照例2具有一标称厚度为25 μ ,而例3和对照例4具有一标称厚度为20 μ 。

	例1	对照例2	例3	对照例4
Gurley	25.0	22.9	18.8	18.5
厚度	26.5	25.0	20.7	20.2
基本重量	1.5	1.4	1.1	1.1
收缩率%	2.5	2.2	1.7	1.6
粘合力	63.1	37.8	62.2	39.6
孔隙度%	38.7	39.8	42.2	45.5
击穿强度	471	476	423	446
MD强度(Kg/cm ²)	1521	1996	1977	1997
MD延伸率%	46	46	43	41
TD强度(Kg/cm ²)	157	139	157	145
TD延伸率%	151	555	931	788
电阻(ER)	8.3	7.6	7.4	7.7

抗拉性能(TD和MD强度及TD和MD延伸率%)用 INSTRON 4201型(具有用于各窗口的系列 IX 自动化材料测试软件),十字头速度 508.00mm/min,样品5个—1/2英寸(1.27cm)×6-8英寸(15.24-20.32cm),夹紧压力-90psi(6.33Kgf/cm²)。电阻(ER)以 MacMullen 值报告($N_{mac} = \gamma_{隔膜} / \rho_{电解质} t_{隔膜}$, $\gamma_{隔膜} = R$ (测得的隔膜电阻)A 探

针(探针面积, cm^2), $\rho_{\text{电解质}}$ =电解质电阻率(欧姆-cm), $t_{\text{隔膜}}$ =隔膜厚度(cm)), 同时利用一种 EG&G Princeton Applied Research of Oak Ridge, TN, 273A 稳压器, 上述稳压器具有 5210 锁定放大器和 PowerSuite 软件。试验电池具有 1 平方英寸 (6.45cm^2) 电极面, 上述电极面接触润湿的隔膜。各隔膜用 1 摩尔 LiPF_6 的碳酸乙酯 (EC) 和碳酸乙基甲酯 (EMC) 电解质溶液润湿, 上述 EC 与 EMC 的重量比为 3:7。测量是在 5mV 的交流振幅和 22000-24000 Hz 的频率范围下进行。报告结果是 4 个膜的平均值, 将 4 个膜叠加并进行测量, 除去一个膜并测量 3 个膜等, 将差值平均并报告。

在不脱离本发明的精神和主要特性的情况下本发明可以用其它形式实施, 并因此, 当表示本发明的范围时, 应参考所附的权利要求而不是上述说明。