



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111106293 A

(43)申请公布日 2020.05.05

(21)申请号 201811248998.1

(22)申请日 2018.10.25

(71)申请人 惠州比亚迪电池有限公司  
地址 516083 广东省惠州市大亚湾响水河

(72)发明人 龚河卿 胡家玲 单军

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

H01M 2/14(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

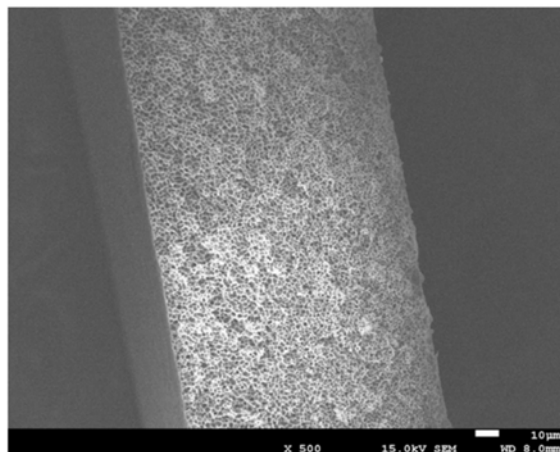
权利要求书1页 说明书9页 附图14页

(54)发明名称

多孔隔膜及其制备方法和锂离子电池

(57)摘要

本发明涉及锂离子电池领域,具体涉及多孔隔膜及其制备方法和锂离子电池。该多孔隔膜的孔径尺寸为0.03-10 $\mu$ m,透气性为20-500 sec/100 ml,抗拉强度为30-200MPa;所述多孔隔膜含有结晶性的聚酰亚胺。本发明提供的多孔隔膜具有透气性和抗拉强度良好、热稳定性优异、电导率高等性能,采用该隔膜制备的锂离子电池具有良好的充放电倍率性能和安全性能。



1. 一种多孔隔膜,其特征在于,该多孔隔膜的孔径尺寸为0.03-10 $\mu\text{m}$ ,所述多孔隔膜的透气性为20-500sec/100ml,所述多孔隔膜的抗拉强度为30-200MPa;所述多孔隔膜含有结晶性的聚酰亚胺。

2. 根据权利要求1所述的多孔隔膜,其特征在于,所述多孔隔膜的孔径尺寸为0.1-10 $\mu\text{m}$ ,所述多孔隔膜的透气性为20-300sec/100ml,所述多孔隔膜的抗拉强度为30-70MPa。

3. 根据权利要求1所述的多孔隔膜,其特征在于,所述多孔隔膜的孔隙率为50-90%。

4. 根据权利要求1所述的多孔隔膜,其特征在于,所述结晶性的聚酰亚胺的结晶度为30-85%。

5. 根据权利要求1所述的多孔隔膜,其特征在于,所述结晶性的聚酰亚胺包括均苯酞型聚酰亚胺、醚酞型聚酰亚胺、酮酞型聚酰亚胺、含有碳酰基的聚酰亚胺和含有中醚基的聚酰亚胺中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的多孔隔膜,其特征在于,所述多孔隔膜的厚度为5-600 $\mu\text{m}$ 。

7. 一种多孔隔膜的制备方法,其特征在于,该方法包括:

(1) 有机溶剂和结晶性的聚酰亚胺混合,溶解,脱泡后制得铸膜液;

(2) 采用所述铸膜液制备隔膜,得到隔膜;

(3) 隔膜在湿度为30%-90%RH,温度为10-70 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温恒湿条件下,放置5-60分钟,得到多孔隔膜。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,以所述铸膜液的总质量为基准,所述结晶性的聚酰亚胺的含量为5-30%。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述结晶性的聚酰亚胺包括均苯酞型聚酰亚胺、醚酞型聚酰亚胺、酮酞型聚酰亚胺、含有碳酰基的聚酰亚胺和含有中醚基的聚酰亚胺中的一种或几种;所述有机溶剂选自甲苯,三氯甲烷,二氯乙烷,N,N二甲基甲酰胺,N,N二甲基乙酰胺,N-甲基吡咯烷酮,磷酸三乙酯,二甲基亚砷中的一种或几种。

10. 由权利要求7-9中任意一项所述的方法制得的多孔隔膜。

11. 包括权利要求1-6和7-9中任意一项所述的多孔隔膜的锂离子电池。

## 多孔隔膜及其制备方法和锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,具体涉及多孔隔膜及其制备方法和锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 当前应用在锂离子电池中的聚合物隔膜主要有聚乙烯PE、聚丙烯PP、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺等。其中应用最为广泛的为聚乙烯和聚丙烯。这些聚烯烃隔膜具有理想的抗拉强度(100-150MPa),低廉的价格,易加工等特性。但是聚烯烃隔膜自身热稳定性与电解液亲和性皆不理想。因此聚酰亚胺被视作一种有希望替代传统聚烯烃隔膜的替代材料。

[0003] CN105322119A公开了一种采用气象诱导相转换制备多孔聚酰亚胺膜的方法,该法制备的多孔隔膜孔径在0.05-10nm,孔隙率在5-50%之间。并不符合锂电池一般的工作需要。该隔膜孔径过小容易造成透气性差,电解液不能很好在正负极之间传导锂离子,并且电池倍率性能较差的现象。一般锂电池隔膜对孔径的要求在30-1000nm之间。同时该法制备的聚酰亚胺隔膜具有指孔,机械强度并不理想。

[0004] CN105970483A公开了一种静电纺丝制备多孔聚酰亚胺纤维膜的方法,具体步骤为将质量浓度10%左右的两种聚酰亚胺单体,进行电纺。然后搜集得到的聚酰胺酸溶液。最后再将得到的聚酰胺酸进行高温亚胺化。该法虽然较核径迹蚀刻法更为简单,但是工业环境下,静电纺丝易受震动和电场干扰,同时该法条件下制备得到的锂电池隔膜孔径过大,部分孔大于10 $\mu$ m,且纺丝膜通常强度较差。如果不经处理在锂离子电池中使用,极易造成电池短路。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种透气性和抗拉强度良好、热稳定性优异、电导率高的多孔隔膜及其制备方法,含有该多孔隔膜的锂离子电池充放电倍率性能和安全性能表现较为良好,以及其制备方法工序简单、成本更低。

[0006] 为了实现上述目的,本发明一方面提供一种多孔隔膜,该多孔隔膜的孔径尺寸为0.03-10 $\mu$ m,透气性为20-500sec/100ml,抗拉强度为30-200MPa;所述多孔隔膜含有结晶性的聚酰亚胺。

[0007] 本发明第二方面提供一种多孔隔膜的制备方法,该方法包括:

- (1) 有机溶剂和结晶性的聚酰亚胺混合,溶解,脱泡后制得铸膜液;
- (2) 采用所述铸膜液制备隔膜,得到隔膜;

(3) 隔膜在湿度为30%-90%RH,温度为10-70 $^{\circ}$ C的恒温恒湿条件下,放置5-60分钟,得到多孔隔膜。

[0008] 本发明第三方面提供由第二方面的方法制得的多孔隔膜。

[0009] 本发明第四方面提供包括上述多孔隔膜的锂离子电池。

[0010] 本发明提供的多孔隔膜具有

1)良好的耐高温稳定性,在200℃加热一小时无任何收缩,即使继续加热到300℃仍然能保持多孔隔膜在常温下的抗拉强度的70%以上。

[0011] 2)孔径尺寸在合适范围内,有益于电解液浸润多孔隔膜和锂离子的迁移,进一步提高电池的倍率性能。透气性高,电池内阻低,循环性能好。

[0012] 本申请提供的多孔隔膜制备方法,应用在实际工业生产中,制备多孔隔膜的一致性高,重复性好,厚度均匀;

采用该多孔隔膜制备的锂离子电池具有良好的充放电倍率性能和安全性能。

## 附图说明

[0013] 图1是放大倍数5000下的SEM图,实施例1制得多孔隔膜的表面形貌;

图2是放大倍数5000下的SEM图,实施例1制得多孔隔膜的截面形貌;

图3是放大倍数500下的SEM图,实施例2制得多孔隔膜的表面形貌;

图4是放大倍数2000下的SEM图,实施例2制得多孔隔膜的截面形貌;

图5是放大倍数10000下的SEM图,实施例3制得多孔隔膜的表面形貌;

图6是放大倍数1000下的SEM图,实施例3制得多孔隔膜的截面形貌;

图7是放大倍数10000下的SEM图,实施例4制得多孔隔膜的表面形貌;

图8是放大倍数1000下的SEM图,实施例4制得多孔隔膜的截面形貌;

图9是放大倍数10000下的SEM图,实施例5制得多孔隔膜的表面形貌;

图10是放大倍数1000下的SEM图,实施例5制得多孔隔膜的截面形貌;

图11是放大倍数2000下的SEM图,实施例6制得多孔隔膜的表面形貌;

图12是放大倍数2000下的SEM图,实施例6制得多孔隔膜的截面形貌;

图13是放大倍数2000下的SEM图,实施例7制得多孔隔膜的表面形貌;

图14是放大倍数1000下的SEM图,实施例7制得多孔隔膜的截面形貌;

图15是放大倍数500下的SEM图,实施例8制得多孔隔膜的表面形貌;

图16是放大倍数1000下的SEM图,实施例8制得多孔隔膜的截面形貌。

## 具体实施方式

[0014] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0015] 本发明一方面提供一种多孔隔膜,该多孔隔膜的孔径尺寸为0.03-10 $\mu\text{m}$ ,透气性为20-500sec/100ml,抗拉强度为30-200MPa;所述多孔隔膜含有结晶性的聚酰亚胺。

[0016] 本文所述的结晶性的聚酰亚胺是指在聚酰亚胺材料中具有一些规则排列的区域。本文所述的结晶性的聚酰亚胺包括半结晶性的聚酰亚胺。

[0017] 本申请提供的多孔隔膜具有良好的耐高温稳定性,在200℃加热一小时无任何收缩,即使多孔隔膜继续加热到300℃仍然能保持多孔隔膜在常温下的抗拉强度的70%以上。孔径尺寸在合适范围内,有益于电解液浸润多孔隔膜和锂离子迁移,进一步提升电池的倍率性能,同时,透气性高,电池内阻低,循环性能好。

[0018] 本申请采用型号为4110N的透气度仪测试100mL空气在仪器滑块重力下对面积为1.0平方英寸的多孔隔膜进行透气性测试,在采用型号为WDW-0.5的万能力学实验机以20mm/min的速度对多孔隔膜进行抗拉强度测试。

[0019] 优选的,多孔隔膜的孔径尺寸为0.1-10 $\mu\text{m}$ ,透气性为20-300sec/100ml,抗拉强度为30-70MPa。优选的,多孔隔膜的孔隙率为50-90%。孔隙率高有利于电解液对多孔隔膜的浸润,同时利于锂离子的迁移,进一步提高电池的倍率性能。

[0020] 优选的,结晶性的聚酰亚胺的结晶度为30-85%。选用结晶度为30-85%的聚酰亚胺有利于得到抗拉强度优异的多孔隔膜,进一步提高电池的安全和循环性能。结晶度越高,制备的对孔膜抗拉强度越好。

[0021] 优选的,结晶性的聚酰亚胺包括均苯酞型聚酰亚胺、醚酞型聚酰亚胺、酮酞型聚酰亚胺、含有碳酰基的聚酰亚胺和含有中醚基的聚酰亚胺中的一种或几种。结晶性聚酰亚胺具有较高的耐温性能和高的拉伸强度。选用上述材料制备的多孔膜同样就会获得更好地拉伸强度和耐高温性能。

[0022] 优选的,多孔隔膜的厚度在较宽范围内变动,进一步优选多孔隔膜的厚度为5-600 $\mu\text{m}$ ,更进一步优选多孔隔膜的厚度为10-300 $\mu\text{m}$ 。多孔隔膜厚度过厚,不利于锂离子的迁移和电解液的浸润;当多孔隔膜的孔径在合适范围内和孔隙率在合适范围内的时候,就需要适当的增加多孔隔膜的厚度,防止电池的自放电较大。

[0023] 优选的,多孔隔膜的表面还分布有无机纳米粒子,所述无机纳米粒子为无机氧化物纳米粒子、稀土氧化陶瓷纳米粒子和聚叠氮磷类化合物中的一种或多种,优选为SiO<sub>2</sub>、MgO、CaO、CeO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SrO、BaO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiC、MgS、CaS、SrS、BaS、B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、SiS<sub>2</sub>、GeS<sub>2</sub>、SnS<sub>2</sub>、CeS<sub>2</sub>、NbS<sub>2</sub>、Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>、SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>和BaSO<sub>4</sub>中的一种或多种。该无机纳米粒子可以是纳米颗粒、纳米线、纳米棒、纳米管等形式。对于纳米颗粒来说,其粒度例如可以为10nm-2 $\mu\text{m}$ 。对于纳米线来说,其直径例如可以为10nm-1 $\mu\text{m}$ ,长度例如可以为500nm-20 $\mu\text{m}$ 。对于纳米棒来说,其直径例如可以为10nm-1 $\mu\text{m}$ ,长度例如可以为50nm-5 $\mu\text{m}$ 。对于纳米管来说,其直径例如可以为10nm-1 $\mu\text{m}$ ,长度例如可以为100nm-1 $\mu\text{m}$ 。

[0024] 如上所述的,进一步优选地,所述无机纳米粒子被硅烷偶联剂所改性。该硅烷偶联剂可以具有多种选择,优选地,所述硅烷偶联剂为巯丙基三甲氧基硅烷、巯丙基三乙氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基乙基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基乙基二乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基二甲基乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基二甲基乙氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷、乙氧基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷和烯丙基三乙氧基硅烷中的一种或多种,优选为3-丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基乙基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基乙基二乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧丙基二甲基乙氧基硅烷和3-甲基丙烯酰氧丙基二甲基乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0025] 多孔隔膜的表面分布无机纳米颗粒,可以防止锂枝晶穿刺多孔隔膜后,正负极接触短路。

[0026] 优选的,多孔隔膜的总质量为基准,所述无机纳米颗粒的含量为20-30%。无机纳米粒子具有较高的硬度和强度,能更好地增强多孔隔膜的耐热性和拉伸强度。

[0027] 本发明第二方面提供一种多孔隔膜的制备方法,该方法包括:

(1) 有机溶剂和结晶性的聚酰亚胺混合,溶解,脱泡后制得铸膜液;

(2) 采用所述铸膜液制备隔膜,得到隔膜;

(3) 隔膜在湿度为30%-90%RH,温度为10-70℃的恒温恒湿条件下,放置5-60分钟,得到多孔隔膜。

[0028] 在上述制备方法中,有机溶剂的挥发会带走热量,降低了隔膜中有机溶剂的温度,环境温度和有机溶剂温度之间的温差会造成湿度环境中的水珠冷凝,冷凝的水珠会渗透穿过有机溶剂,利用水与结晶性的聚酰亚胺之间不互溶,进行造孔。上述过程的主要驱动力是有机溶剂挥发和水珠冷凝,在选用结晶性的聚酰亚胺的同时,调控温度和湿度能极大的改变多孔膜的孔隙分布、孔径大小、透气性和抗拉强度。优化有机溶剂的种类和溶液的浓度进一步优化多孔隔膜的孔隙结构。

[0029] 本申请提供的多孔隔膜制备方法,应用在实际工业生产中,制备多孔隔膜的一致性高,重复性好,厚度均匀。

[0030] 制备的多孔隔膜的孔径尺寸为0.03-10 $\mu\text{m}$ ,该多孔隔膜的透气性为20-500sec/100ml,抗拉强度为30-200MPa。

[0031] 采用上述制备方法制备得到的多孔聚合物隔膜可以大大提高锂电池的耐高温性能,在180℃下不起火不爆炸。将制得的多孔隔膜应用于锂离子电池中,可有效改善电池的倍率充放电性能、高温循环性能和高温储存性能。同时,与静电纺丝法制备的聚酰亚胺隔膜相比,本发明采用的蒸汽诱导相分离法,成本更低,过程更简易,孔径更为均匀,抗拉强度更高,成膜一致性更好。

[0032] 优选的,以所述铸膜液的总质量为基准,所述结晶性的聚酰亚胺的含量为8-30%。适当的浓度能得到形貌更好的孔隙分布。

[0033] 优选的,步骤(2)所述制备隔膜的工艺可以采用本领域常规的方法,包括但不限于挤压涂布、喷雾涂布、凹版印刷、浸涂、丝网印刷、转移涂布中的至少一种。

[0034] 优选的,步骤(3)中湿度为50%-80%RH,温度为20-60℃;进一步优选,湿度为60%RH-70%RH,温度为30-50℃。得孔隙分布更加均匀的多孔隔膜。

[0035] 优选的,结晶性的聚酰亚胺包括均苯酞型聚酰亚胺、醚酞型聚酰亚胺、酮酞型聚酰亚胺、含有碳酰基的聚酰亚胺和含有中醚基的聚酰亚胺中的一种或几种;上述结晶性的聚酰亚胺制备得到的多孔隔膜具有很好的抗拉强度和耐温性能,分析原因在于结晶度高的高分子,配合本申请提供的制备条件得到的多孔隔膜孔径尺寸大小在合适范围内,同时具有良好的抗拉强度和耐高温性能。

[0036] 进一步优选,有机溶剂选自甲苯,三氯甲烷,二氯乙烷,N,N二甲基甲酰胺,N,N二甲基乙酰胺,N-甲基吡咯烷酮,磷酸三乙酯,二甲基亚砷中的一种或几种。采用与结晶性的聚酰亚胺聚合物和水互溶的有机溶剂,有益于得到一致性高,重复性好,厚度均匀的多孔隔膜。

[0037] 本发明第三方面提供由第二方面的方法制得的多孔隔膜。

[0038] 本发明的上述方法制得的该多孔隔膜可以是如上文中描述的多孔隔膜那样,当然只要由上述方法制得的多孔隔膜都属于该方面。

[0039] 本发明的上述方法工序简单、成本更低,其所得的多孔隔膜具有透气性良好、孔隙率高、电导率高且热稳定性优异等性能。具体地,在采用型号为4110N的透气度仪测试100mL空气在仪器滑块重力下通过面积为1.0平方英寸膜的时间条件下的透气性为20-500sec/100 ml,在采用型号为WDW-0.5的万能力学实验机以20mm/min的速度测得的多孔隔膜的抗拉强度为30-200Mpa。所得的多孔隔膜在180°C下不起火不爆炸,在200°C加热一小時无任何收缩,即使继续加热到300°C仍然能保持多孔隔膜在常温下的抗拉强度的70%以上的抗拉强度;孔径尺寸在合适范围内,有益于电解液浸润多孔隔膜和锂离子迁移,进一步提升电池的倍率性能,同时,透气性高,电池内阻低,循环性能好。

[0040] 本发明第四方面提供包括上述多孔隔膜的锂离子电池。采用该多孔隔膜制备的锂离子电池具有良好的充放电倍率性能和安全性能。

[0041] 该锂离子电池可以为本领域的常规构造的固态锂离子电池、液态锂离子电池、凝胶态锂离子电池,只要包括本发明的多孔隔膜即可。

[0042] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0043] 下面结合实施例对本发明做进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0044] 实施例1

配制质量分数为25%醚酞型聚酰亚胺的N-甲基吡咯烷酮溶液。搅拌至完全溶解后,静置一段时间,等铸膜液脱泡完全后待用。

[0045] 将铸膜液以刮刀涂覆至玻璃板上制得隔膜,将载有隔膜的玻璃板放置于恒温恒湿箱中设定温度为50°C,湿度为60%RH,时间为30分钟,等溶剂挥发完全成膜时取出,制得多孔隔膜C1。

[0046] 采用场发射扫描电子显微镜JEOL-7600F测得多孔隔膜C1的形貌如图1和图2所示,对照图上标尺可知,孔径尺寸为100-500nm,厚度为50μm。

[0047] 并进一步测试隔膜的透气性,抗拉强度,耐热收缩性等。

[0048] 实施例2

配制质量分数为10%酮酞型聚酰亚胺的三氯甲烷溶液。搅拌至完全溶解后,静置一段时间,等铸膜液脱泡完全后待用。

[0049] 将铸膜液以浇筑法进特定模具,并放置于恒温恒湿箱中设定温度为40°C,湿度为60%RH,时间为30分钟,等溶剂挥发完全成膜时取出,制得多孔隔膜C2。

[0050] 采用场发射扫描电子显微镜JEOL-7600F测得多孔隔膜C2的形貌如图3和图4所示,对照图上标尺可知,孔径尺寸为100-200nm,厚度为20μm。

[0051] 并进一步测试隔膜的透气性,抗拉强度,耐热收缩性等。

[0052] 实施例3

配制质量分数为15%醚酞型聚酰亚胺的N-甲基吡咯烷酮溶液。搅拌至完全溶解后,静置一段时间,等铸膜液脱泡完全后待用。

[0053] 将铸膜液以浇筑法进特定模具,并放置于恒温恒湿箱中设定温度为50°C,湿度为90%RH,时间为30分钟,等溶剂挥发完全成膜时取出,制得多孔隔膜C3。

[0054] 采用场发射扫描电子显微镜JEOL-7600F测得多孔隔膜C3的形貌如图5和图6所示,对照图上标尺可知,孔径尺寸为50-200nm,厚度为30 $\mu$ m。

[0055] 并进一步测试隔膜的透气性,抗拉强度,耐热收缩性等。

[0056] 实施例4

配制质量分数为15%醚酐型聚酰亚胺的N-甲基吡咯烷酮溶液。搅拌至完全溶解后,静置一段时间,等铸膜液脱泡完全后待用。

[0057] 将铸膜液以浇筑法进特定模具,并放置于恒温恒湿箱中设定温度为40 $^{\circ}$ C,湿度为90%RH,时间为30分钟,等溶剂挥发完全成膜时取出,制得多孔隔膜C4。

[0058] 采用场发射扫描电子显微镜JEOL-7600F测得多孔隔膜C4的形貌如图7和图8所示,对照图上标尺可知,孔径尺寸为200-400nm,厚度为30 $\mu$ m。

[0059] 并进一步测试隔膜的透气性,抗拉强度,耐热收缩性等。

[0060] 实施例5

配制质量分数为15%醚酐型聚酰亚胺的N-甲基吡咯烷酮溶液。搅拌至完全溶解后,静置一段时间,等铸膜液脱泡完全后待用。

[0061] 将铸膜液以浇筑法进特定模具,并放置于恒温恒湿箱中设定温度为30 $^{\circ}$ C,湿度为90%RH,时间为30分钟,等溶剂挥发完全成膜时取出,制得多孔隔膜C5。

[0062] 采用场发射扫描电子显微镜JEOL-7600F测得多孔隔膜C5的形貌如图9和图10所示,对照图上标尺可知,孔径尺寸为100-400nm,厚度为30 $\mu$ m。

[0063] 并进一步测试隔膜的透气性,抗拉强度,耐热收缩性等。

[0064] 实施例6

配制质量分数为10%均苯酐型聚酰亚胺的N-N二甲基乙酰胺溶液。搅拌至完全溶解后,静置一段时间,等铸膜液脱泡完全后待用。

[0065] 将铸膜液以刮刀涂覆至玻璃板上制得隔膜,将载有隔膜的玻璃板放置于恒温恒湿箱中设定温度为40 $^{\circ}$ C,湿度为60%RH,时间为30分钟,等溶剂挥发完全成膜时取出,制得多孔隔膜C6。

[0066] 采用场发射扫描电子显微镜JEOL-7600F测得多孔隔膜C6的形貌如图11和图12所示,对照图上标尺可知,孔径尺寸为500-600nm,厚度为15 $\mu$ m。

[0067] 并进一步测试隔膜的透气性,抗拉强度,耐热收缩性等。

[0068] 实施例7

配制质量分数为10%均苯酐型聚酰亚胺的N-N二甲基乙酰胺溶液。搅拌至完全溶解后,静置一段时间,等铸膜液脱泡完全后待用。

[0069] 将铸膜液以刮刀涂覆至玻璃板上制得隔膜,将载有隔膜的玻璃板放置于恒温恒湿箱中设定温度为40 $^{\circ}$ C,湿度为80%RH,时间为30分钟,等溶剂挥发完全成膜时取出,制得多孔隔膜C7。

[0070] 采用场发射扫描电子显微镜JEOL-7600F测得多孔隔膜C7的形貌如图13和图14所示,对照图上标尺可知,孔径尺寸为300-400 nm,厚度为25 $\mu$ m。

[0071] 并进一步测试隔膜的透气性,抗拉强度,耐热收缩性等。

[0072] 实施例8

配制质量分数为10%均苯酐型聚酰亚胺的二氯乙烷溶液。搅拌至完全溶解后,静置一段



时间,等铸膜液脱泡完全后待用。

[0073] 将铸膜液以刮刀涂覆至玻璃板上制得隔膜,将载有隔膜的玻璃板放置于恒温恒湿箱中设定温度为40℃,湿度为80%RH,时间为30分钟,等溶剂挥发完全成膜时取出,制得多孔隔膜C8。

[0074] 采用场发射扫描电子显微镜JEOL-7600F测得多孔隔膜C8的形貌如图15和图16所示,对照图上标尺可知,孔径尺寸为200-300 nm,厚度为10μm。

[0075] 并进一步测试隔膜的透气性,抗拉强度,耐热收缩性等。

[0076] 对比例1

CN105322119A提供的制备方法制得隔膜DC2。

[0077] 测试方法

1、多孔隔膜表面形貌观察:

采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL, JSM-7600FE)观察实施例1-实施例8得到的多孔隔膜表面和截面的微观形貌。从图中可知:实施例的多孔隔膜表面形成孔隙均匀的多孔结构,此外相较于对比例中的多孔隔膜,实施例的多孔隔膜孔径更大一些,因此有助于改善锂电池的倍率性能。

[0078] 2、多孔隔膜的透气性测试

膜的透气性(Gurley值)测试

采用型号为4110N的透气度仪进行测试。测试100mL空气在仪器滑块重力下通过面积为1.0平方英寸膜的时间,实施例和对比例中多孔隔膜透气性测试结果如表1,可知,本申请提供的多孔隔膜透气性良好且高度可调在20-500 Sec/100ml之间。

[0079] 3、多孔隔膜的热收缩率测试

在200℃温度下利用恒温烘箱对聚合物隔膜(面积为5×5mm)分别进行等温热处理1h,表征多孔隔膜的耐温性能。

[0080] 热收缩率%=S1/S0\*100%

其中,S1是200℃烘烤后的面积,S0是200℃烘烤前的原始面积。

[0081] 实施例和对比例中多孔隔膜热收缩率的实验结果如表1可知,本发明提供的多孔隔膜的热收缩率较低。

[0082] 4、多孔隔膜的孔隙率测试:

将实施例和对比例得到的多孔隔膜分别裁成直径为17mm的圆片,测量厚度,称好质量后浸泡于正丁醇中2h,然后取出用滤纸吸干膜表面的液体并称量出此时的质量。按照如下公式计算孔隙率:

$$P(\%) = \frac{M - M_0}{\rho_{BuOH} \pi r^2 d} \times 100\%$$

P为孔隙率,M0为干膜的质量,M为在正丁醇中浸泡2h后的质量,r为膜的半径,d为膜的厚度。实施例和对比例中多孔隔膜的孔隙率的测试实验结果如表1可知,多孔隔膜的孔隙率较高。

[0083] 5、离子导电率测试

是通过测多孔隔膜的交流阻抗公式推导获得,具体过程包括:将多孔隔膜烘干之后用

模具裁成19mm直径的圆片,放置手套箱中放置8h。用不锈钢/电解质膜(有效面积为2 cm<sup>2</sup>)/不锈钢结构,在手套箱(O<sub>2</sub><1ppm,H<sub>2</sub>O<1ppm)中制备扣式电池。将制备好的扣式电池放在恒温箱中进行测试,测试温度范围为20-90℃,交流阻抗测试频率范围为10<sup>-5</sup>-1Hz,振幅100mV,阻抗测试前,样品在预设温度下恒温1h。然后利用交流阻抗技术,采用上海辰华仪器公司的CHI660B型电化学工作站,测量电解质膜的电导率,测试频率范围为1-100 kHz,扰动信号为5 mV。测得的奈奎斯特曲线(Nyquist plot)与实轴的交点即为多孔隔膜的本体电阻(Rb),然后根据下式计算多孔隔膜的电导率 $\sigma$ : $\sigma = 1/(A \cdot Rb)$ ,l为多孔隔膜的厚度;A为多孔隔膜与电极的接触面积。其结果如表1所示。

#### [0084] 6、多孔隔膜的抗拉强度测试

抗拉强度的测试过程包括:预先将多孔隔膜裁成1×5cm的长条形状,测试前保持样品干燥,测量样品厚度,将样品两端夹住,采用万能试验机,按照一定的速度(20mm/min)缓慢拉伸直至断裂,软件记录实施例和对比例中多孔隔膜样品的力学数据。每个实施例或对比例分别做20组样品测试,其结果如表1所示。

$$[0085] \quad \delta = F/D * W;$$

其中, $\delta$ 是拉伸强度,F是断裂力,D是多孔膜厚度,W是多孔膜宽度。

#### [0086] 7、多孔隔膜的结晶度测试

采用配有低温系统(FT100)的差分扫描量热仪(DSC, METTLER, DSC3),采用钢标准物校正,样品重量为3-10 mg,温度范围从-85℃ ~ 130℃,加热速率为5℃/min,冷却速率为5℃/min。分别记录实施例和对比例中多孔隔膜样品的结晶度。

[0087] 表1

序号	20℃离子电导率(S/cm)	200℃热收缩率(%)	孔隙率(%)	透气性(Sec/100ml)	结晶度%	抗拉强度(MPa)
C1	0.54	<1%	71	181	32	30-40
C2	0.80	<1%	90	<20	40	50-70
C3	0.69	<1%	82	147	33	30-40
C4	0.51	<1%	75	163	31	30-40
C5	0.58	<1%	60	212	33	30-40
C6	0.62	<1%	73	168	35	30-40
C7	0.38	<1%	55	>300	35	30-40
C8	0.75	<1%	80	<20	36	35-45
DC1	0.27	<10%	31	>400	0	5-10

通过表1的结果和附图可以看出,实施例1和实施例3相比,醚酞型聚酰亚胺的含量不同、湿度不同,含量越多,湿度越低时制备的多孔隔膜的孔隙率越大,孔径尺寸越细密均匀,透气性越好,抗拉强度接近。

[0088] 实施例3-实施例5中设定的温度越高,制备的多孔隔膜的孔隙率越高,孔径尺寸越均一,透气性越好,抗拉强度越接近,说明温度的提高可以加速溶剂的挥发,制造更好地孔隙大小和形貌;实施例6与实施例7相比,设定的湿度越高,制备的多孔隔膜的孔隙率越小,孔径尺寸越小,透气性越差,抗拉强度接近,说明湿度太高会使大量的水蒸气凝结在隔膜表面,从而导致聚合物多早的析出,形成不均匀的孔隙结构,导致透气性能较差;实施例7和实施例8相比,有机溶剂不同,形成的孔隙结构也不同,说明不同的有机溶剂对隔膜成孔具有

比较大的影响。

[0089] 综上所述,说明在选用结晶性的聚酰亚胺的同时,调控温度和湿度能极大的改变多孔膜的孔隙分布、孔径大小、透气性和抗拉强度。优化有机溶剂的种类和溶液的浓度进一步优化多孔隔膜的孔隙结构。

[0090] 发明人在实验中还发现当设定的恒温超过50℃,同时保持90%RH以上相对湿度下会形成不理想的指状孔形貌。这种情况下多孔隔膜的抗拉强度与热稳定性会大幅降低。

[0091] 对比例1使用的是无定型的聚醚酰亚胺制作多孔隔膜,本领域公知,无定型的高分子制备的多孔隔膜在电解液环境下的(孔径尺寸为0.05~10nm)孔径尺寸较小,抗拉强度和透气性不理想,在电池中的应用受限。CN105322119A的制备方法得到的多孔隔膜形成不理想的指孔形貌(可参考公开号CN105322119A的中国专利的扫描电子显微镜图),根据表1可知,多孔隔膜DC1的抗拉强度与热稳定性会大幅降低。

[0092] 特别是优选的多孔隔膜性能更为优良,并且其制备方法工序简单、成本更低。

[0093] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

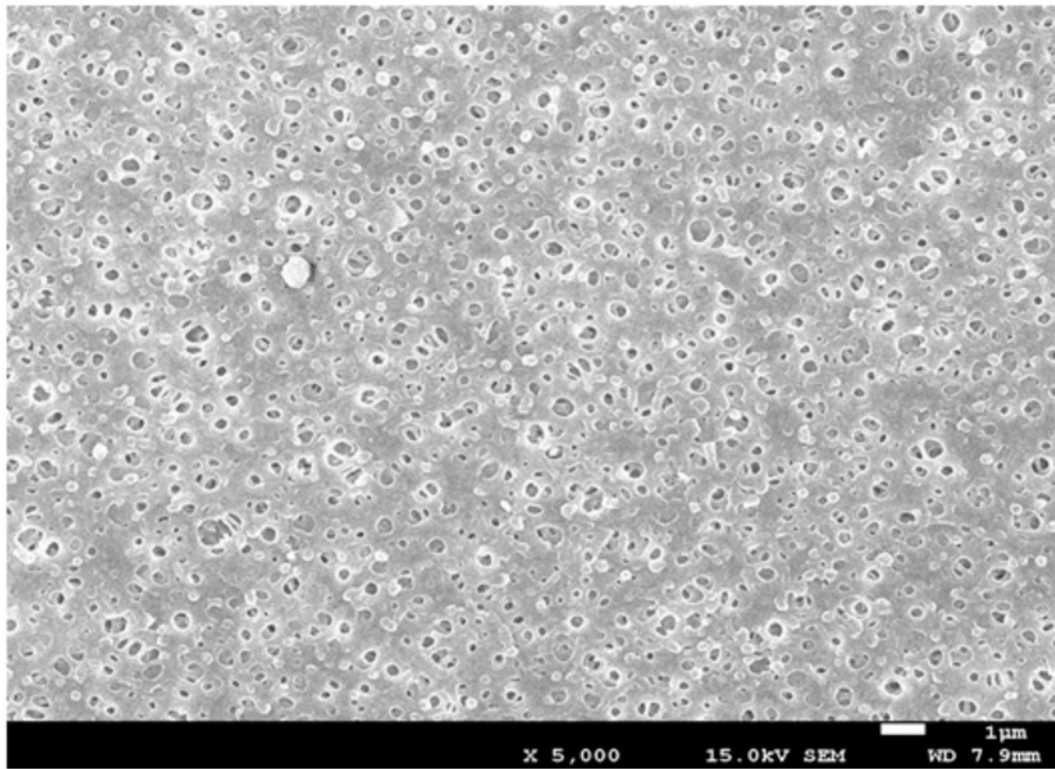


图1

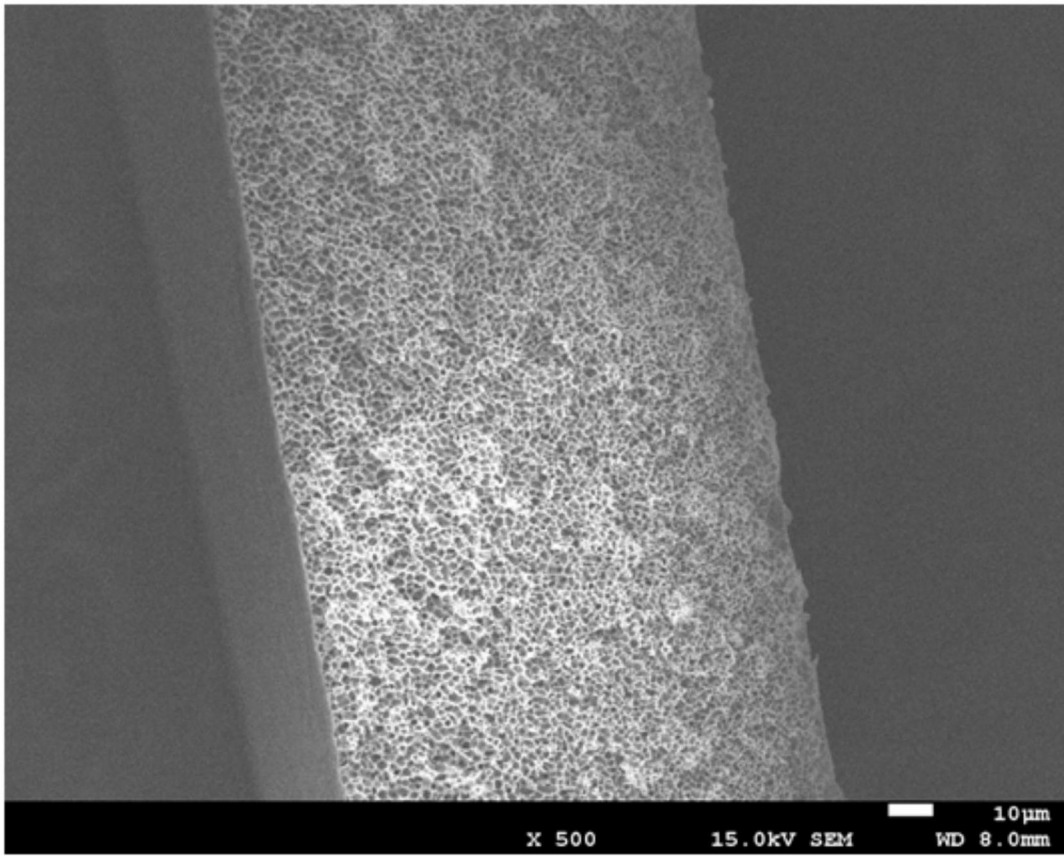


图2

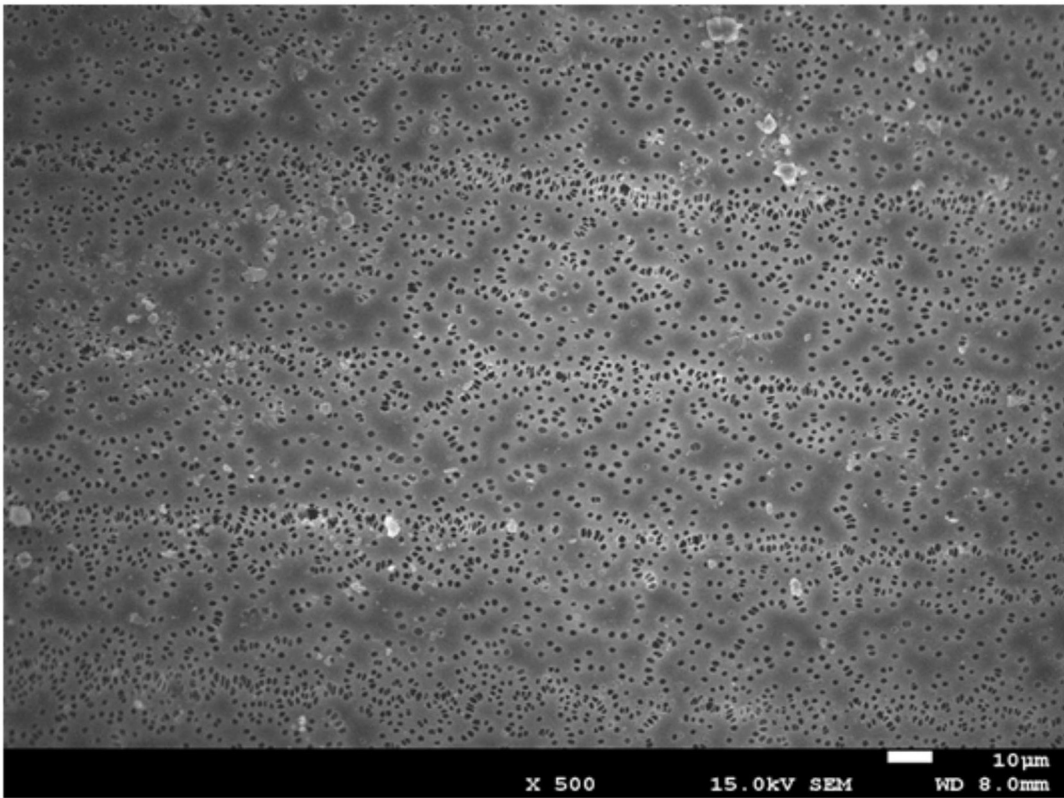


图3

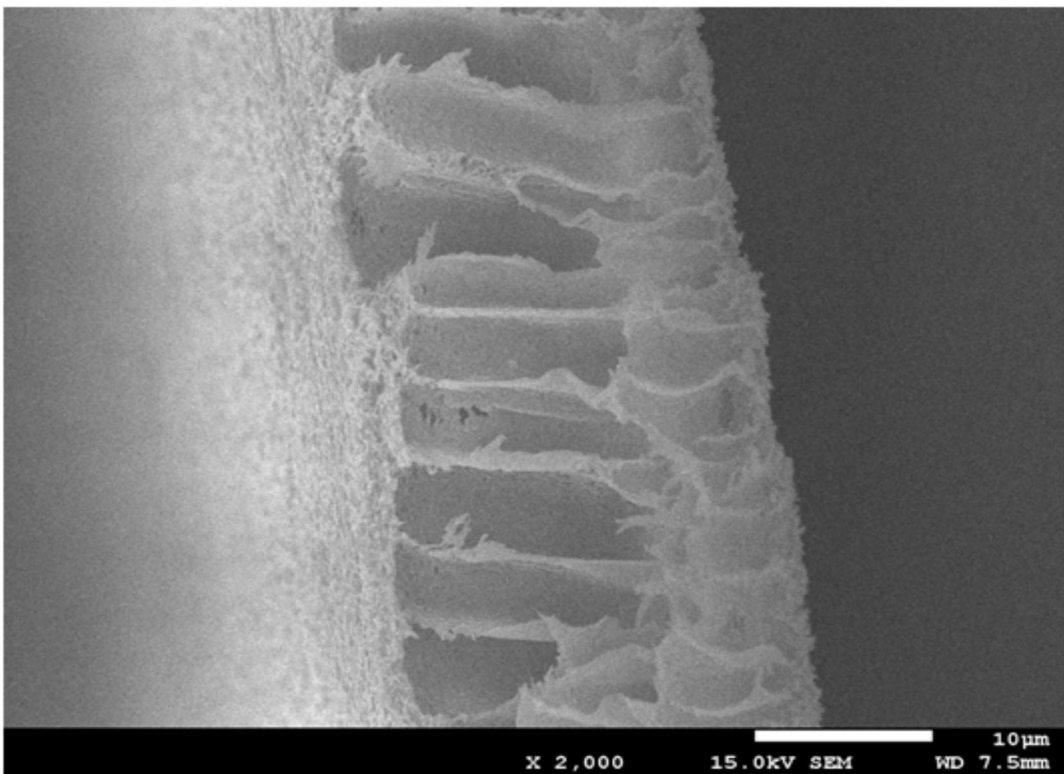


图4

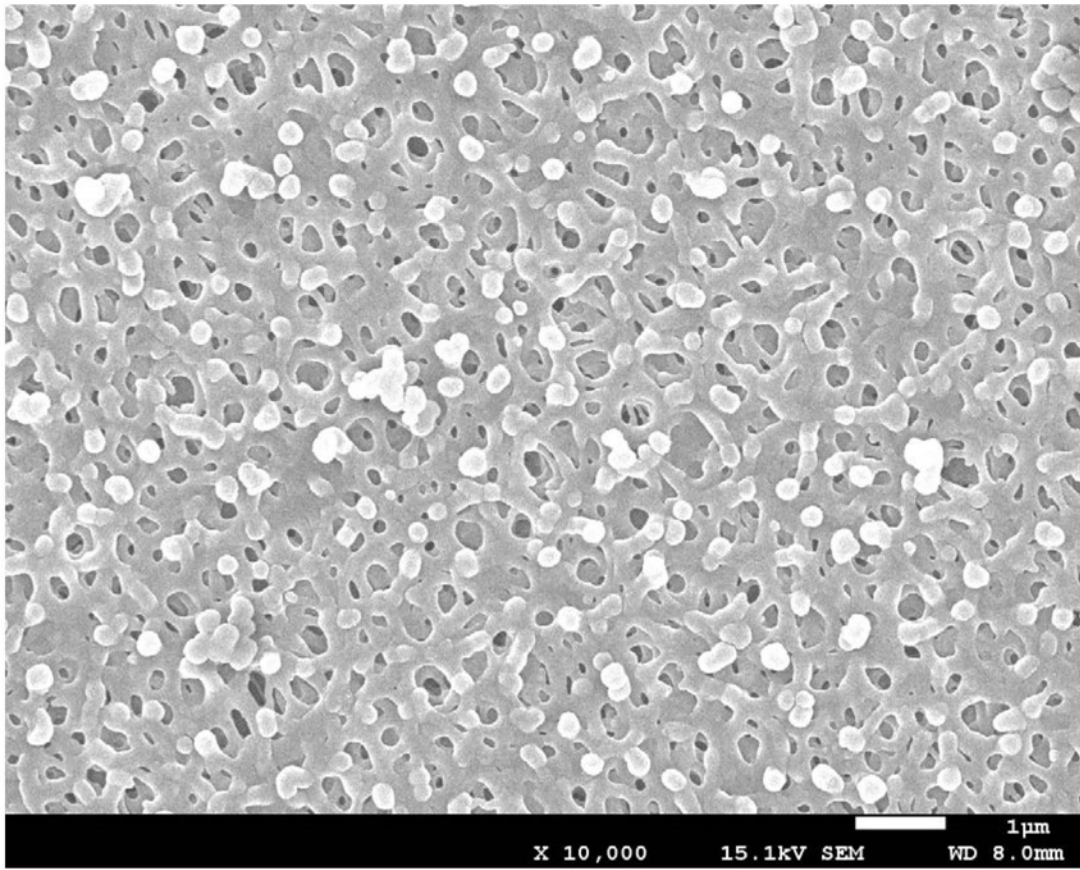


图5

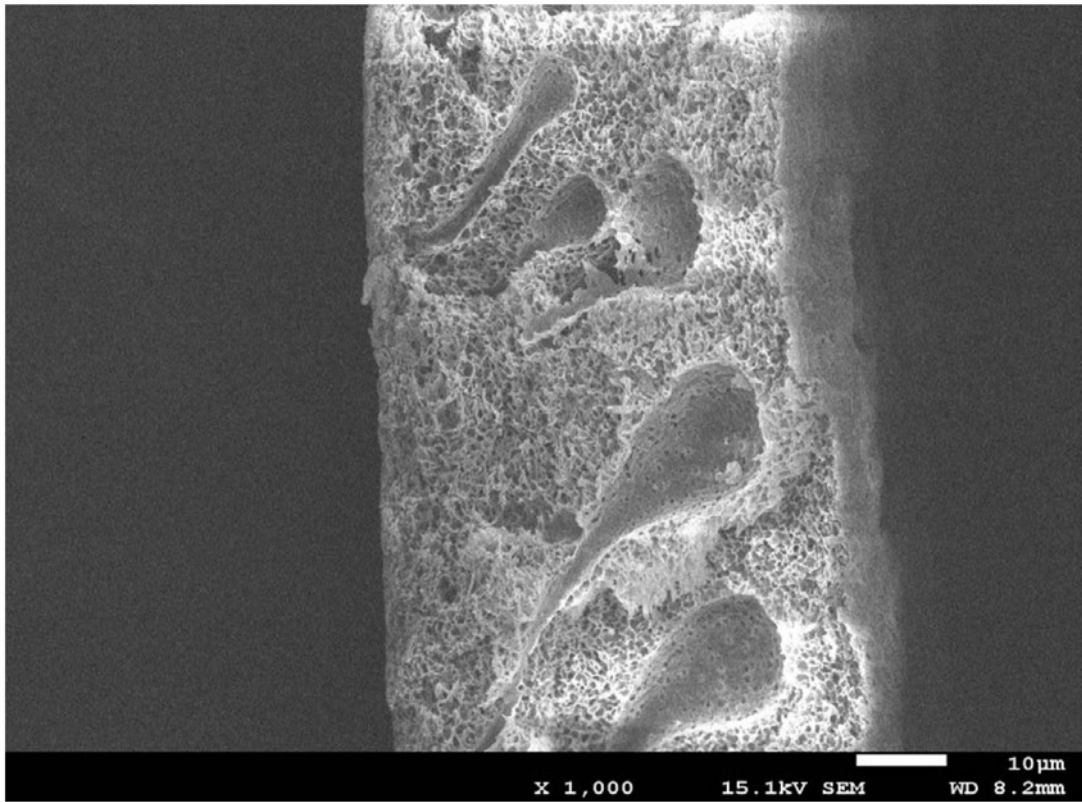


图6



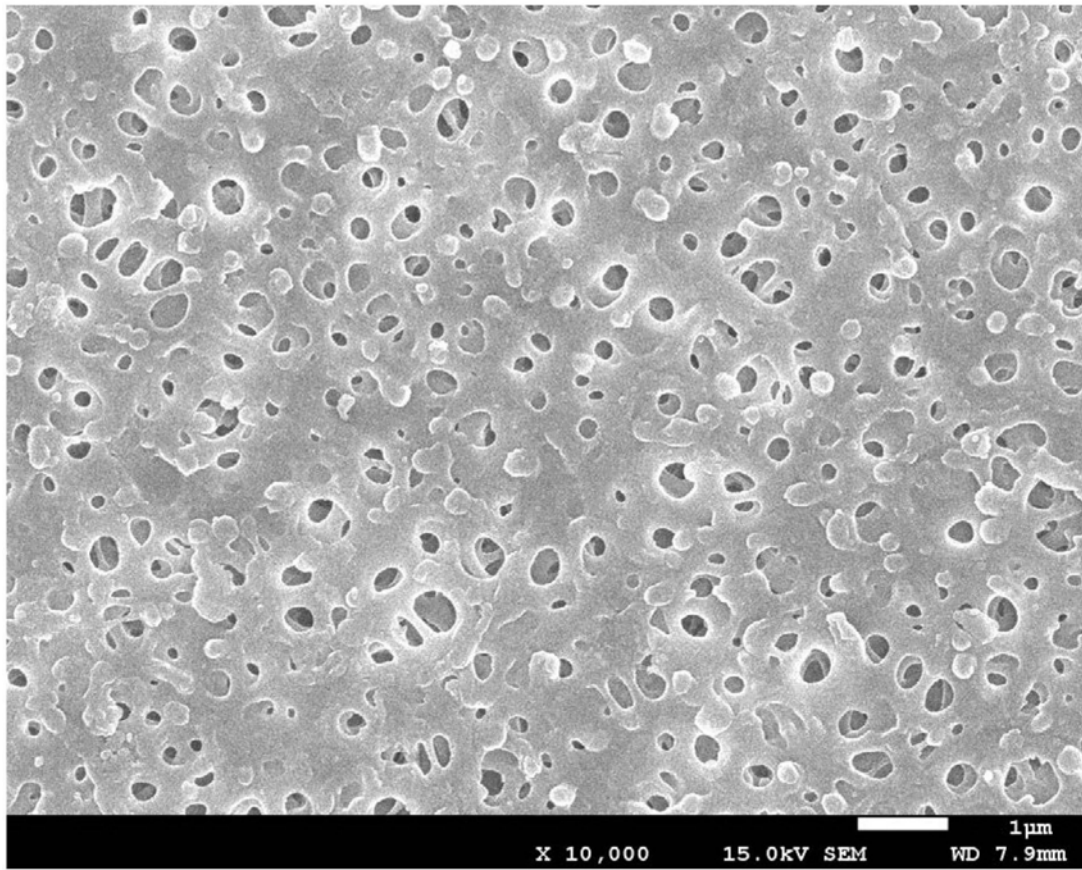


图7

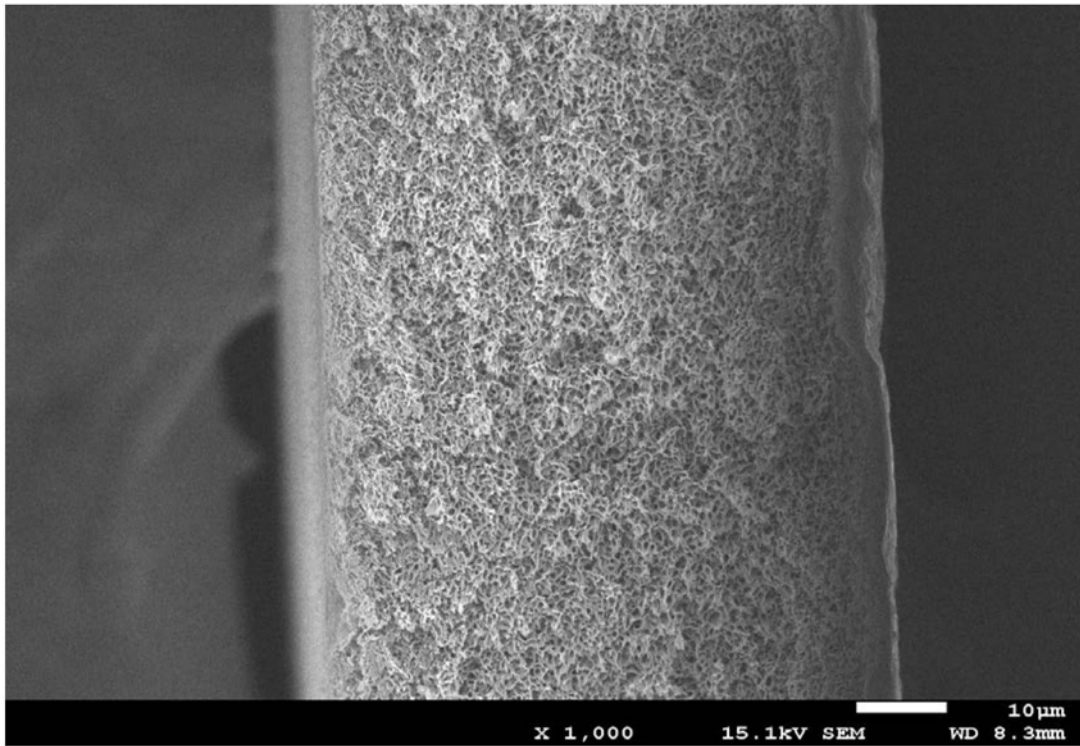


图8

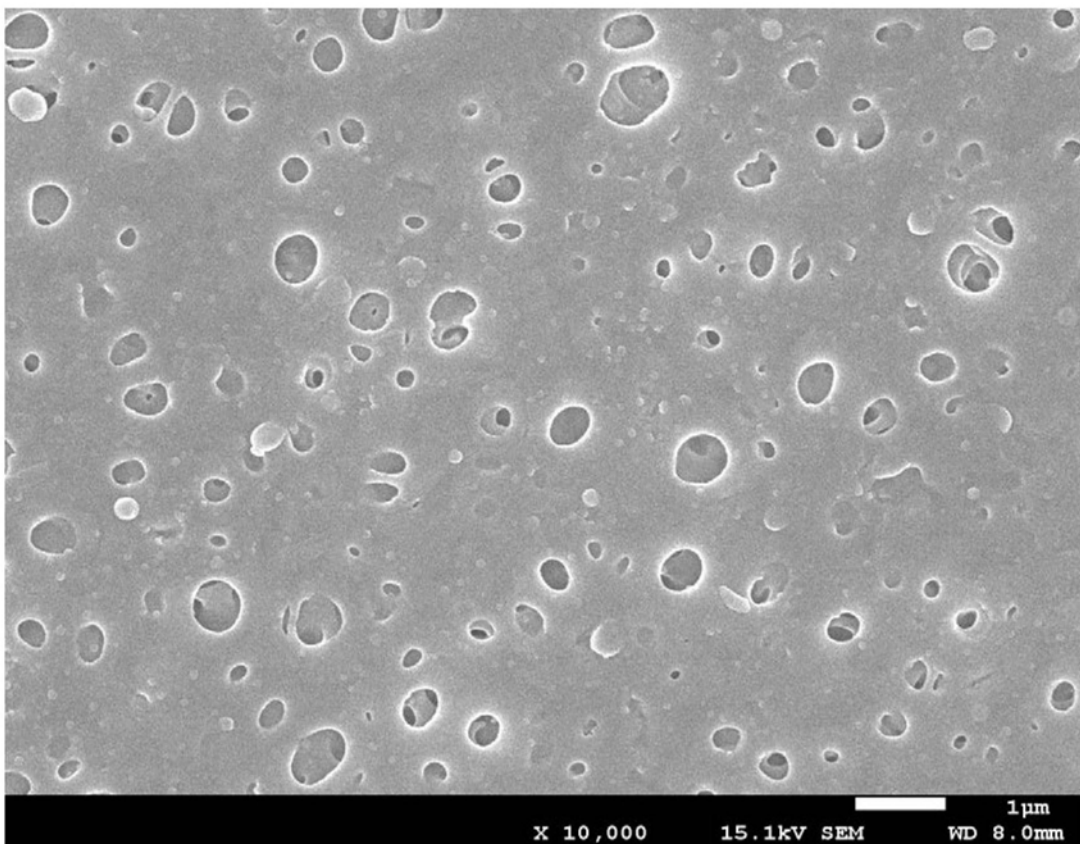


图9

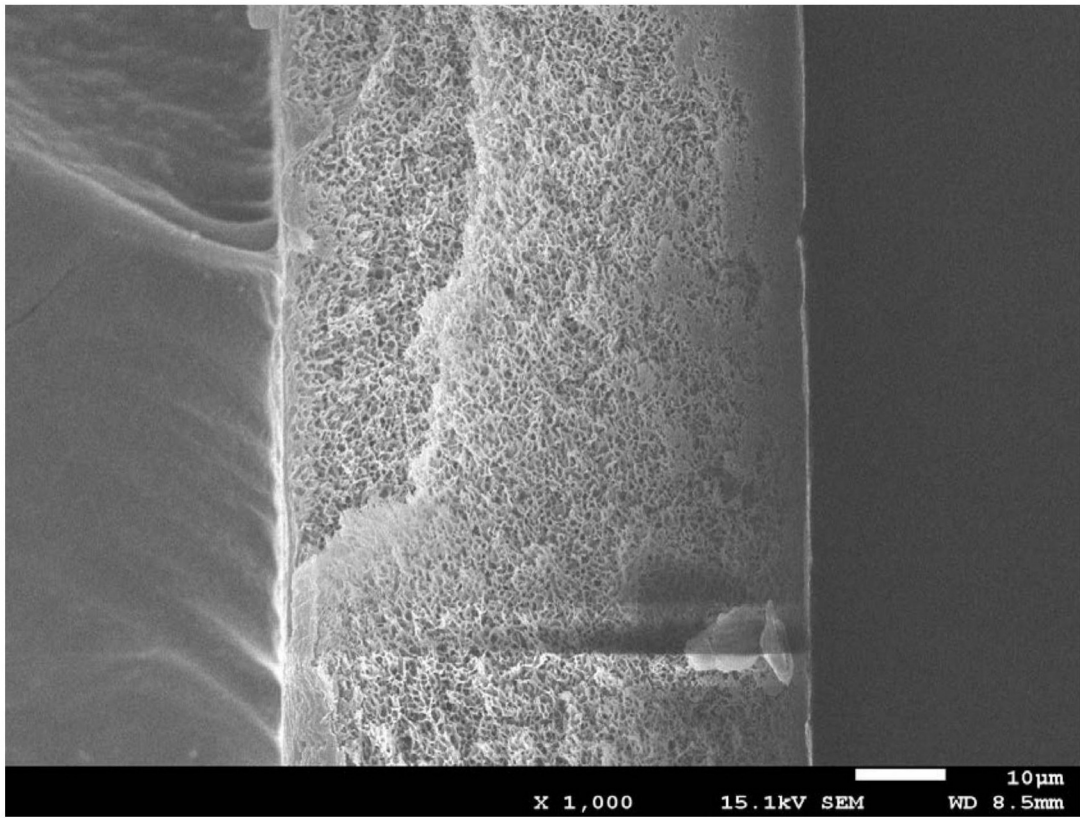


图10

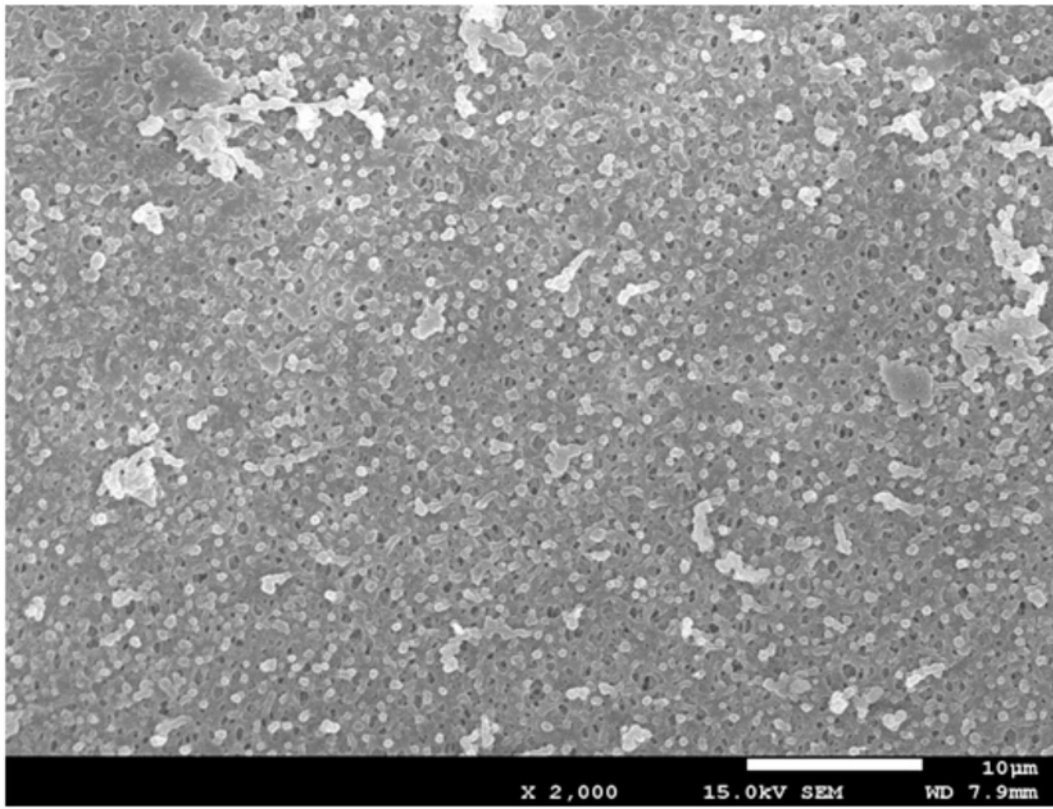


图11

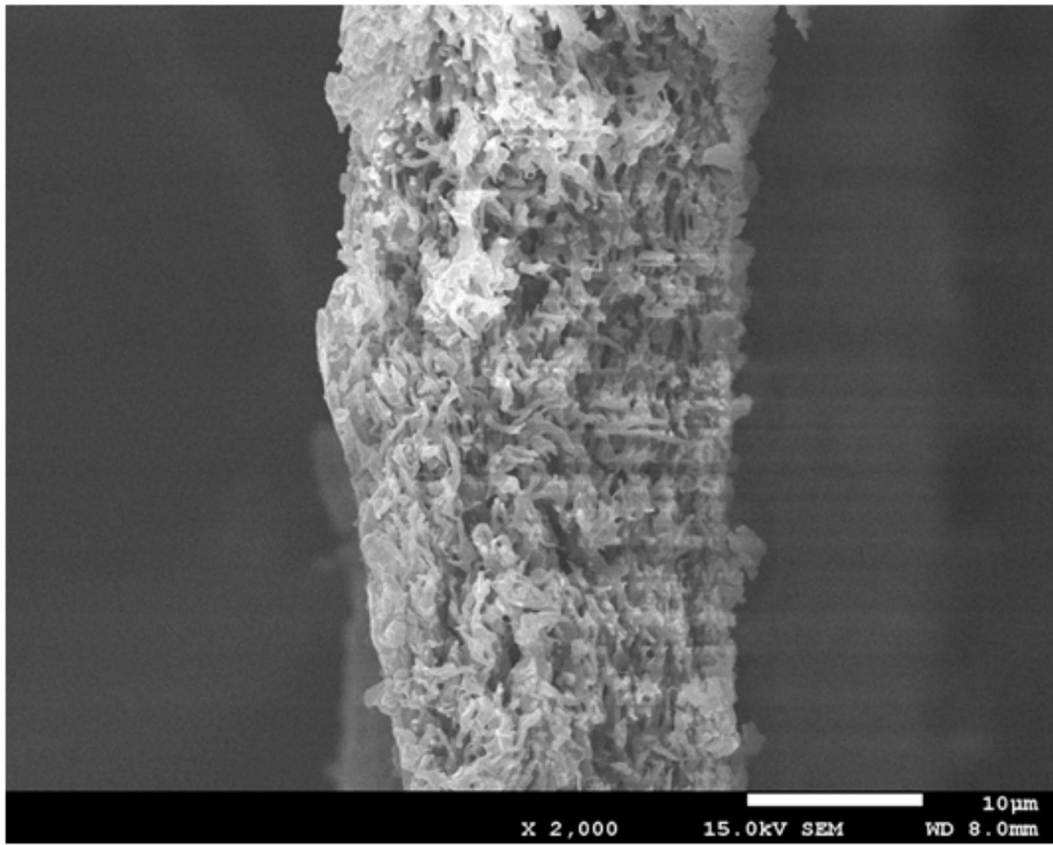


图12

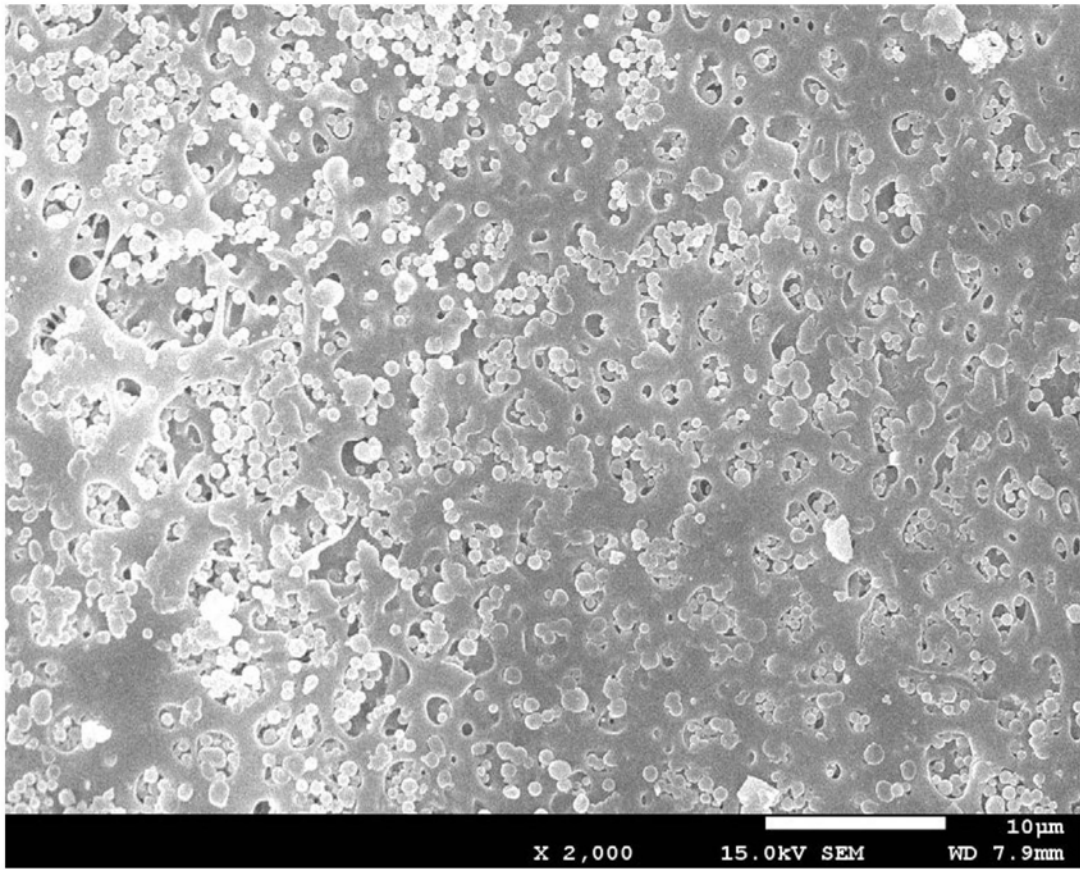


图13

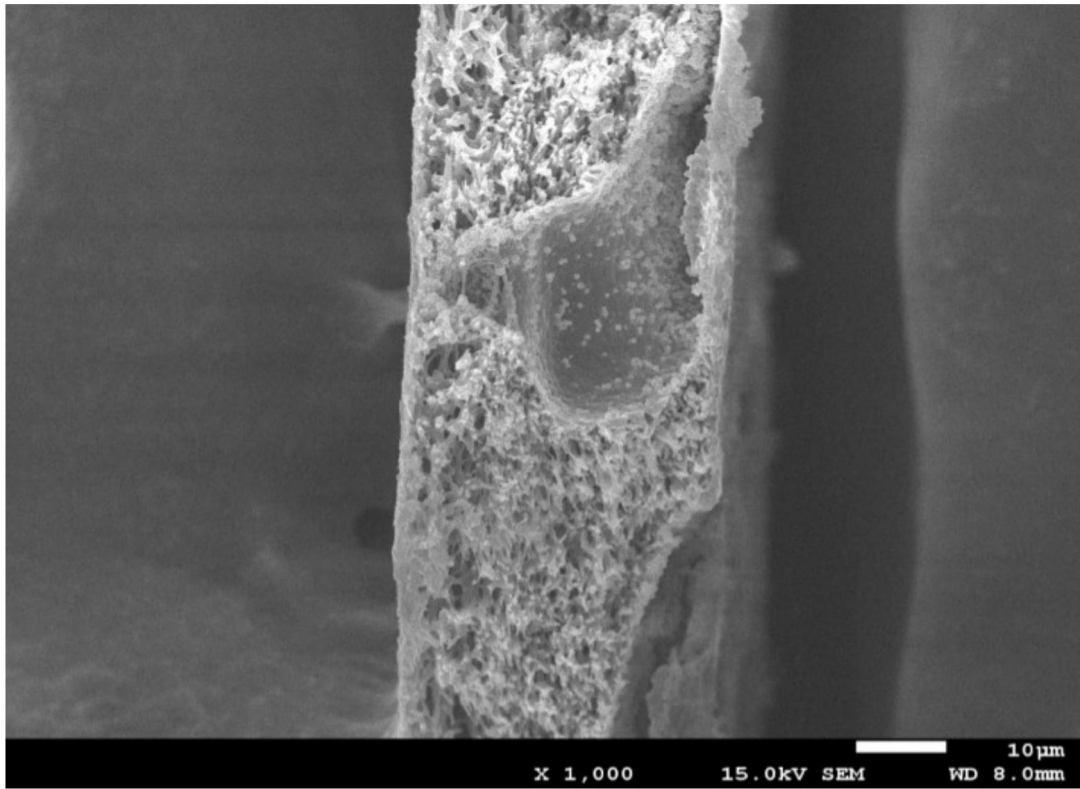


图14

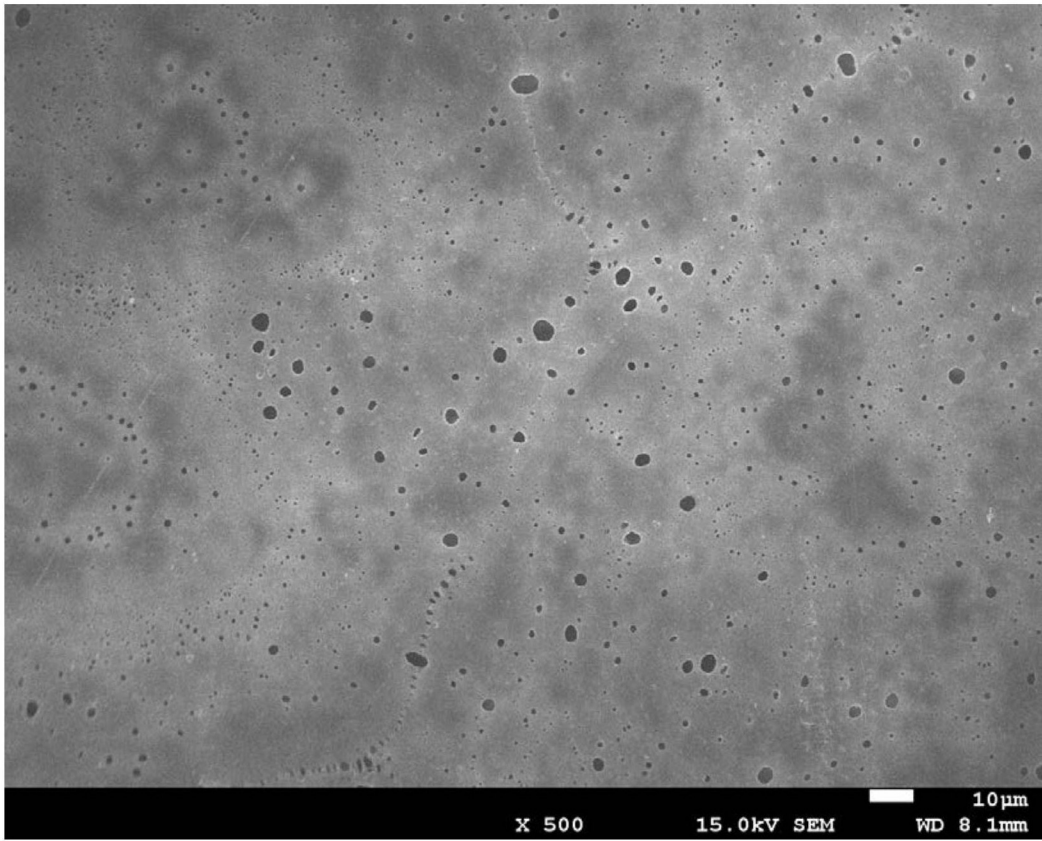


图15



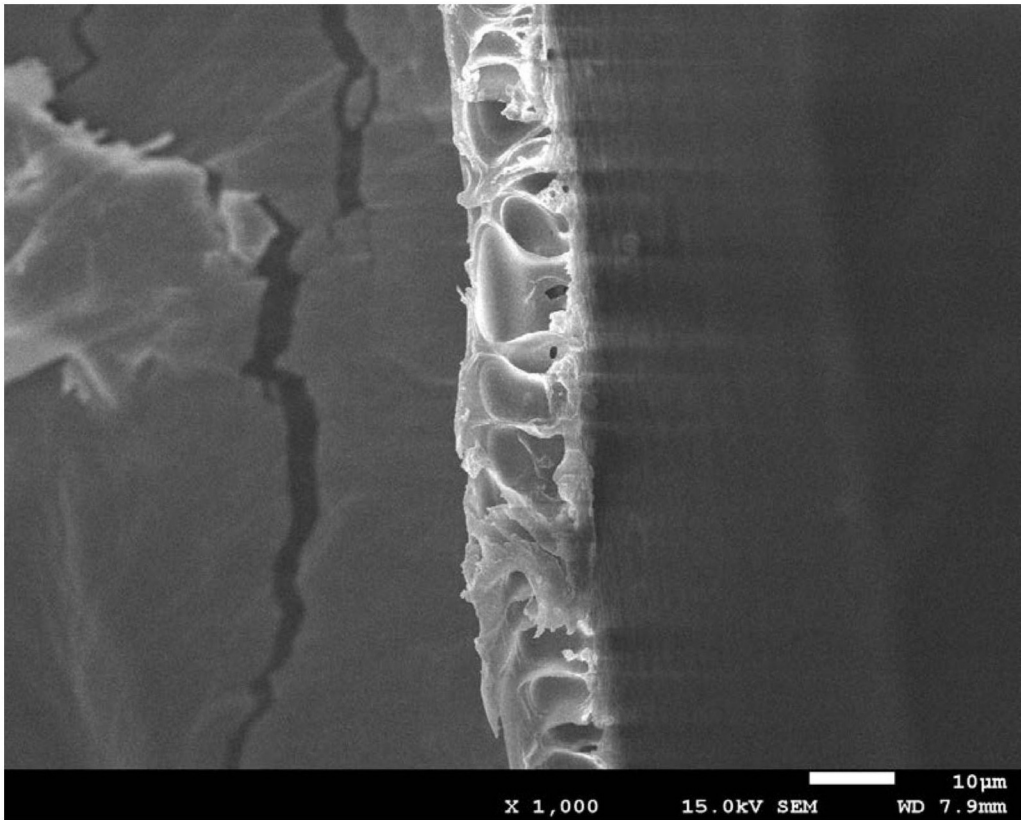


图16