



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104393216 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201410508947. 3

(22) 申请日 2014. 09. 28

(71) 申请人 中山国安火炬科技发展有限公司

地址 528437 广东省中山市火炬开发区沿江
东四路 32 号之一

(72) 发明人 崔清臣 凌红旗 刘斌

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 张海文

(51) Int. Cl.

H01M 2/16(2006. 01)

H01M 2/14(2006. 01)

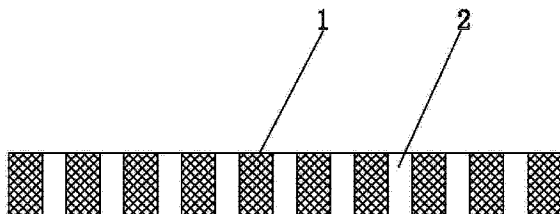
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜,包括基膜层,所述基膜层是由聚酰亚胺制成,所述基膜层内设置有贯穿基膜层的微孔。本发明公开的生产方法,包括辐照、敏化、蚀刻等步骤;本发明采用聚酰亚胺作为基膜层,聚酰亚胺耐高温达 400℃ 以上,长期使用温度范围 -200 ~ 300℃,不熔化,收缩性极低。因此本发明的微孔膜具有较好的微孔结构,孔径分布均匀,且与电解液有良好的浸润性,使锂离子电池具有优异的安全性能和电池性能,更有利于电池的大功率充放电。



1. 一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜,包括基膜层,其特征在于:所述基膜层是由聚酰亚胺制成,所述基膜层内设置有贯穿基膜层的微孔。

2. 根据权利要求1所述的一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜,其特征在于:所述微孔呈近似圆柱形。

3. 根据权利要求1所述的一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜,其特征在于:所述微孔在基膜层内均匀分布。

4. 根据权利要求1所述的一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜,其特征在于:所述微孔纵向设置于基膜层内;或者所述微孔斜向设置于基膜层内,斜度为与基膜表面垂直方向所成夹角 ≥ 0 度且 < 90 度。

5. 根据权利要求1所述的一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜,其特征在于:微孔孔密度为每平方厘米 $10^5 \sim 10^8$ 个,膜厚度为 $5 \sim 40$ 微米。

6. 根据权利要求1所述的一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜,其特征在于:所述微孔孔径为 0.01 微米 ~ 3 微米。

7. 一种如权利要求1至6所述用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜的生产方法,其特征在于包括以下步骤:

(1)、辐照:以聚酰亚胺塑料薄膜(PI)为基材,用高能重离子对PI薄膜进行辐照,高能重离子与基材表面垂直方向所形成的辐照入射角 α 为 0 度 $\leq \alpha < 90$ 度,获得微孔密度范围为每平方厘米 $10^5 \sim 10^8$ 个;

(2)、敏化:利用紫外线或溶剂对聚酰亚胺塑料薄膜敏化;

(3)、蚀刻:将经过敏化的聚酰亚胺(PI)塑料薄膜浸于盛有蚀刻剂溶液的容器中进行化学蚀刻反应即可获得聚酰亚胺微孔膜,蚀刻反应温度为 $50 \sim 90^\circ\text{C}$,蚀刻时间为 $0.5 \sim 60$ 分钟,获得的微孔孔径范围在 0.01 微米至 3 微米。

8. 根据权利要求7所述的一种聚酰亚胺微孔膜的生产方法,其特征在于:所述溶剂敏化采用的敏化剂为二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基亚砷(DMSO)或乙酸乙酯有机溶剂,敏化温度为 $30^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$,将辐照后的聚酰亚胺膜浸泡其中 $2 \sim 30$ 分钟,以使其更加容易被化学蚀刻成孔。

9. 根据权利要求7所述的一种聚酰亚胺微孔膜的生产方法,其特征在于:紫外线敏化是采用波长为 $200 \sim 365\text{nm}$ 的紫外光照射聚酰亚胺膜,照射剂量 $1 \sim 100$ 焦耳/ cm^2 。

10. 根据权利要求7所述的一种聚酰亚胺微孔膜的生产方法,其特征在于:蚀刻剂为 NaOH-KMnO_4 溶液体系,或者 KOH-KMnO_4 溶液体系,或者 NaClO-NaOH 溶液体系,或者 KClO-KOH 溶液体系,或者 $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液,或者 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液体系;

其中, NaClO 中的有效氯含量为 $1\% \sim 15\%$, KClO 中的有效氯含量为 $1\% \sim 15\%$, KOH 或 NaOH 的浓度为 $1\% \sim 50\%$, H_2SO_4 的浓度为 $5\% \sim 98\%$, KMnO_4 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的重量含量为 $0.1\text{mol/L} \sim 1\text{mol/L}$ 。

一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂电池隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂电池由于容量大,几乎无记忆效应而被广泛使用。锂电池正负电极之间需要一层隔膜,让离子顺利通过,而电子不能通过,只能由外电路从负极移向正极。目前,锂离子电池隔膜常用的是聚烯烃微孔膜,聚烯烃微孔膜存在孔径及空隙率较难控制,耐热性能差,熔融温度低,大功率充放电时电池安全性存在隐患的缺点,限制了其在锂离子电池隔膜领域的应用。

发明内容

[0003] 为了克服现有技术的不足,本发明的一个目的是提供一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜,该微孔膜具有较好的微孔结构,孔径分布均匀,熔融温度高,耐热性能优异且与电解液有良好的浸润性,使锂离子电池具有优异的安全性能和电池性能,更有利于电池的大功率充放电。

[0004] 本发明的另一个目的是要提供上述用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜的生产方法。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜,包括基膜层,其特征在于:所述基膜层是由聚酰亚胺制成,所述基膜层内设置有贯穿基膜层的微孔。

[0006] 所述微孔呈近似圆柱形。

[0007] 所述微孔在基膜层内均匀分布。

[0008] 所述微孔纵向设置于基膜层内。

[0009] 所述微孔斜向设置于基膜层内。

[0010] 所述微孔孔径为 0.01 微米至 3 微米,孔径均一。微孔孔密度为每平方厘米 $10^5 \sim 10^8$ 个,膜厚度为 5 ~ 40 微米。

[0011] 本发明的微孔膜可采用如下方法生产:采用聚酰亚胺膜为基材,通过高能重离子辐照的工艺使其分子链断裂,然后采用特殊的敏化工艺进行预处理,再通过严格控制的蚀刻工艺将已断裂的分子链进行扩张,蚀刻成锂离子电池隔膜所需的孔径,即得到本发明的聚酰亚胺锂离子电池隔膜。具体生产方法如下:

1、辐照:以聚酰亚胺塑料薄膜(PI)为基材,用高能重离子对 PI 薄膜进行辐照,与基材表面垂直方向所形成的辐照入射角 α , $0 \text{ 度} \leq \alpha < 90 \text{ 度}$,获得微孔密度范围为每平方厘米 $10^5 \sim 10^8$ 个。

[0012] 2、敏化:使用二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基亚砷(DMSO)、乙酸乙酯等有机溶剂作为敏化剂,加温至 $50 \text{ }^\circ\text{C} \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$,将辐照后的聚酰亚胺膜浸泡其中 2~30 分钟。或者,采用紫外线敏化,紫外线敏化可采用波长为 200 ~ 365nm 的紫外光照射聚

酰亚胺膜,照射剂量 $1 \sim 100$ 焦耳/cm²。敏化的目的是使其更加容易被化学蚀刻成孔。

[0013] 3、蚀刻:将经过敏化的聚酰亚胺(PI)塑料薄膜浸于盛有 NaOH-KMnO₄ 溶液体系,或者 KOH-KMnO₄ 溶液体系,或者 NaClO-NaOH 溶液体系,或者 KClO-KOH 溶液体系,或者 KMnO₄-H₂SO₄ 溶液,或者 K₂Cr₂O₇-H₂SO₄ 溶液体系的容器中进行化学蚀刻反应即可获得锂电池隔膜。其中,NaClO 中的有效氯含量为 1%~15%,KClO 中的有效氯含量为 1%~15%,KOH 或 NaOH 的浓度为 1%~50%,H₂SO₄ 的浓度为 5%~98%,KMnO₄ 或 K₂Cr₂O₇ 的重量含量为 0.1mol/L~1mol/L。蚀刻反应温度为 30℃~90℃,蚀刻时间为 0.5~60 分钟,获得的微孔孔径范围在 0.01 微米~3 微米。可通过调整蚀刻液浓度、反应温度以及反应时间精细调整孔径。

[0014] 本发明的有益效果是:本发明采用聚酰亚胺作为基膜层,聚酰亚胺耐高温达 400℃ 以上,长期使用温度范围 -200~300℃,不熔化,收缩性极低,而且本发明的微孔膜具有较好的微孔结构,孔径分布均匀,且与电解液有良好的浸润性,使锂离子电池具有优异的安全性能和电池性能。常见微孔膜的材质为聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯等。聚乙烯使用温度在 -80~110℃,熔点在 130-140℃;聚对苯二甲酸乙二醇酯的使用温度在 -100~120℃,熔点在 250-255℃;聚碳酸酯的长期使用温度在 -60~120℃;在 220-230℃ 呈熔融状态。

附图说明

[0015] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0016] 图 1 是本发明第一种实施方式的结构示意图;

图 2 是本发明第二种实施方式的结构示意图。

具体实施方式

[0017] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些实施例只为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明的限制。

[0018] 实施例 1

参照图 1,图 1 所示实施例中的一种用作锂离子电池隔膜的聚酰亚胺微孔膜,包括基膜层 1,其中基膜层 1 是由聚酰亚胺制成,在基膜层 1 内设置有贯穿基膜层 1 的微孔 2,微孔 2 孔径为 0.1 微米~3 微米,该微孔 2 呈近似圆柱形并在基膜层 1 内均匀分布,且微孔是纵向设置于基膜层 1 内。

[0019] 实施例 2

参照图 2,图 2 所示实施例中的一种用作锂离子电池隔膜的微孔膜,包括基膜层 1,其中基膜层 1 是由聚酰亚胺制成,在基膜层 1 内设置有贯穿基膜层的微孔 2,微孔 2 孔径为 0.01 微米~3 微米,该微孔呈近似圆柱形并在基膜层内均匀分布,且微孔 2 是斜向设置于基膜层 1 内。

[0020] 本发明的微孔膜可采用如下方法生产:采用聚酰亚胺膜为基材,通过高能重离子辐照的工艺使其分子链断裂,然后采用特殊的敏化工艺进行预处理,再通过严格控制的蚀刻工艺将已断裂的分子链进行扩张,蚀刻也锂离子电池隔膜所需的孔径,即得到本发明的聚酰亚胺锂离子电池隔膜。

[0021] 1、辐照:以聚酰亚胺塑料薄膜(PI)为基材,用高能重离子对 PI 薄膜进行辐照,辐

照的入射角度与基膜表面垂直(见附图一),获得微孔密度范围为每平方厘米 $10^5 \sim 10^8$ 个。

[0022] 2、敏化:使用二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基亚砷(DMSO)、乙酸乙酯等有机溶剂作为敏化剂,加温至 $30^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$,将辐照后的聚酰亚胺膜浸泡其中 2~30 分钟,敏化的目的是使其更加容易被化学蚀刻成孔。

[0023] 3、蚀刻:将经敏化的聚酰亚胺(PI)塑料薄膜浸于盛有 NaOH-KMnO₄ 溶液体系,或者 KOH-KMnO₄ 溶液体系,或者 NaClO-NaOH 溶液体系,或者 KClO-KOH 溶液体系,或者 KMnO₄-H₂SO₄ 溶液,或者 K₂Cr₂O₇-H₂SO₄ 溶液体系的容器中进行化学蚀刻反应即可获得锂电池隔膜。其中,NaClO 中的有效氯含量为 1%~15%,KClO 中的有效氯含量为 1%~15%,KOH 或 NaOH 的浓度为 1%~50%,H₂SO₄ 的浓度为 5%~98%,KMnO₄ 或 K₂Cr₂O₇ 的重量含量为 0.1mol/L~1mol/L。蚀刻反应温度为 $50 \sim 90^\circ\text{C}$,蚀刻时间为 0.5~60 分钟,获得的微孔孔径范围在 0.01 微米~3 微米。可通过调整蚀刻液浓度、反应温度以及反应时间精细调整孔径。

[0024] 当然,微孔的形状还可以是漏斗形状、由两个漏斗型孔构成且该两个漏斗型孔的小直径端对接形成的形状等等,辐照的入射角 α 可以是 $0^\circ \leq \alpha < 90^\circ$ 的范围。

[0025] 本发明采用聚酰亚胺作为基膜层,聚酰亚胺耐高温达 400°C 以上,长期使用温度范围 $-200 \sim 300^\circ\text{C}$,不熔化,收缩性极低。因此本发明的微孔膜具有较好的微孔结构,孔径分布均匀,且与电解液有良好的浸润性,使锂离子电池具有优异的安全性能和电池性能,更有利于电池的大功率充放电。而常见微孔膜的材质为聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯等。聚乙烯使用温度在 $-80 \sim 110^\circ\text{C}$,熔点在 $130 \sim 140^\circ\text{C}$;聚对苯二甲酸乙二醇酯的使用温度在 $-100 \sim 120^\circ\text{C}$,熔点在 $250 \sim 255^\circ\text{C}$;聚碳酸酯的长期使用温度在 $-60 \sim 120^\circ\text{C}$;在 $220 \sim 230^\circ\text{C}$ 呈熔融状态。

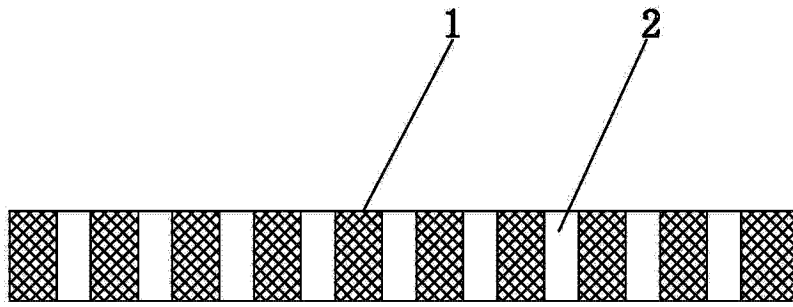


图 1

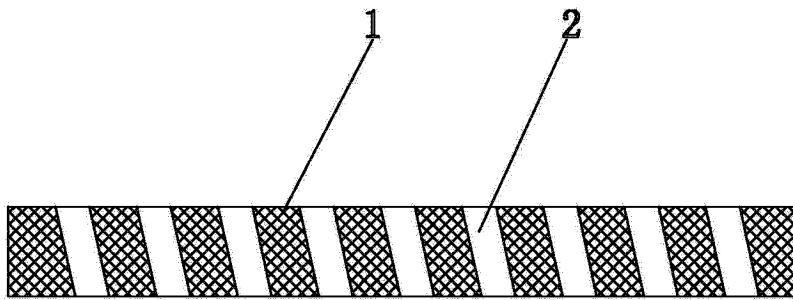


图 2