



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105064001 B

(45)授权公告日 2017.07.11

(21)申请号 201510586950.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.09.11

H01M 2/16(2006.01)

D06M 101/30(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105064001 A

审查员 刘波涛

(43)申请公布日 2015.11.18

(73)专利权人 江西先材纳米纤维科技有限公司

地址 330029 江西省南昌市高新技术产业

开发区京东大道1189号北沥小区园内

3号厂房

(72)发明人 侯豪情 王琦 周小平 程楚云

何云云

(74)专利代理机构 北京兆君联合知识产权代理

事务所(普通合伙) 11333

代理人 刘俊玲

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

氮化硅颗粒填充的复合多曲孔膜材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种纳米复合多曲孔膜材料,它以聚酰亚胺(PI)纳米纤维非织造布为基材,基材孔隙中填充有纳米氮化硅颗粒;所述的纳米氮化硅颗粒,其直径在50-100nm之间,占纳米复合多曲孔膜材料总重量的30-60%;所述的PI纳米纤维非织造布厚度在9-38 μ m之间,孔隙率在60-80%之间。本发明提供的纳米复合多曲孔膜材料耐高温、抗热收缩、耐高电压和高电流冲击,抗机械撞击,适合于用作安全电池隔膜和安全超级电容器隔膜,制造各种高容量和高动力锂电池或超级电容器。本发明还提供所述的纳米复合多曲孔膜材料的制备方法,及其作为电池隔膜的应用。

1. 一种纳米复合多曲孔膜材料,其特征在于:它以聚酰亚胺(PI)纳米纤维非织造布为基材,基材孔隙中填充有纳米氮化硅(Si_3N_4)颗粒;所述的纳米 Si_3N_4 颗粒,其直径在50-100nm之间,占纳米复合多曲孔膜材料总重量的30-60%;所述的PI纳米纤维非织造布厚度在9-38 μm 之间,孔隙率在60-80%之间;所述的纳米复合多曲孔膜材料通过用含有15-30%wt的 Si_3N_4 纳米颗粒的水基悬浮液浸渍PI纳米纤维非织造布,使悬浮液渗透填满PI纳米纤维非织造布的孔隙,再经100-200 $^\circ\text{C}$ 高温烘干制得;所述的水基悬浮液进一步含有占悬浮液总重量1.0%~5.0%的粘合剂、占悬浮液总重量0.1%~1.0%的分散剂和余量的水;所述的粘合剂为丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物;所述的分散剂为聚丙烯酸铵;所述的水基悬浮液的绝对粘度为10~30 $\text{mPa}\cdot\text{S}$ 。

2. 权利要求1所述的材料,其特征在于:所述的纳米复合多曲孔膜材料,其孔隙率在30-50%之间,表面平均孔径在50-150nm之间,厚度在10-40 μm 之间。

3. 权利要求1所述的材料,其特征在于:所述的水基悬浮液的绝对粘度为19~28 $\text{mPa}\cdot\text{S}$ 。

4. 一种制备权利要求1所述的纳米复合多曲孔膜材料的方法,是以低粘度 Si_3N_4 纳米颗粒水基悬浮液和PI纳米纤维非织造布为原材料,通过浸渍渗透的方法,将 Si_3N_4 纳米颗粒填入PI纳米纤维非织造布的孔隙中,在较低温度烘干后,升温至较高温度使粘合剂在 Si_3N_4 纳米颗粒间及颗粒与PI纳米纤维间进行粘合;

具体包括以下步骤:

1) 配制水基悬浮液:

按重量百分比计,将15-30%的 Si_3N_4 纳米颗粒、0.1%-1.0%的分散剂、1.0-5.0%的粘合剂和余量的水混合得到混合液,将混合液在8000-10000转/min的转速下乳化,形成绝对粘度在10-30 $\text{mPa}\cdot\text{S}$ 的水基悬浮液;所述的粘合剂为丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物;所述的分散剂为聚丙烯酸铵;

2) 填充纳米颗粒:

将步骤1)配制的水基悬浮液在水平板上铺平形成一定厚度的悬浮液膜,然后将PI纳米纤维非织造布覆盖在所述的悬浮液膜上,悬浮液渗入PI纳米纤维非织造布中,待纳米纤维布上层湿透,揭起PI纳米纤维非织造布;

3) 干燥粘结成型

将步骤2)得到的PI纳米纤维非织造布先在80~100 $^\circ\text{C}$ 下热烘8~12min,再升温至180~200 $^\circ\text{C}$ 热处理3~6min,使 Si_3N_4 纳米颗粒间以及它们与PI纳米纤维间因粘合剂的熔融而充分粘结形成所述的纳米复合多曲孔膜材料。

5. 权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤3)是将步骤2)得到的PI纳米纤维非织造布先在100 $^\circ\text{C}$ 下热烘10min,再升温至200 $^\circ\text{C}$ 热处理5min。

氮化硅颗粒填充的复合多曲孔膜材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电池隔膜领域,涉及一种多孔膜材料,具体涉及一种含有 Si_3N_4 纳米颗粒的复合多曲孔膜材料,及其制备方法和作为电池隔膜的应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为新能源汽车的动力电池得到了迅速发展,将成为人类不可缺少的生活用品。但由于目前使用的锂电池隔膜属于耐温性能较差的聚烯烃类多孔膜材料,在较高温度下,或在电池过充过放及机械损伤的情况下,锂离子电池容易出现冒烟、着火、甚至爆炸等危及使用者安全的隐患。因此,提高锂离子电池的安全性是推广锂离子电池在汽车动力等领域应用的关键。

[0003] 针对锂电池的使用安全性,人们利用PI材料的高耐热性,开发了一种高孔隙率的电纺PI纳米纤维电池隔膜。这种高孔隙率PI纳米纤维隔膜在 300°C 高温下不收缩,并具有耐过充过放、高倍率性能和高循环性能等特点,使锂离子电池的电化学性能得到了大幅度提高。然而,由于这种电纺纳米纤维隔膜是一种由纤维堆积的非织造布,具有过高的孔隙率和过大的表面孔径,导致电池的荷电保持率较低,常出现微短路现象,尤其是当电池隔膜厚度较低时,如低于30微米,这种情况出现的几率相当高。因此,非常有必要创造一种新的具有较低孔隙率和较小表面孔径的耐高温高安全锂离子电池隔膜。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一在于:提供一种具有较低孔隙率和较小表面孔径的耐温高安全的多曲孔膜材料。

[0005] 本发明的目的之二在于:提供制备所述的多曲孔膜材料的方法。

[0006] 本发明的目的之三在于:提供所述的多曲孔膜材料在电池隔膜中的应用。

[0007] 本发明的上述目的是通过以下技术方案实现的:

[0008] 首先,提供一种纳米复合多曲孔膜材料,它以聚酰亚胺(PI)纳米纤维非织造布为基材,基材孔隙中填充有纳米氮化硅颗粒;所述的纳米氮化硅颗粒,其直径在50-100nm之间,占纳米复合多曲孔膜材料总重量的30-60%;所述的PI纳米纤维非织造布厚度在9-38 μm 之间,孔隙率在60-80%之间。

[0009] 本发明优选的方案中,所述的纳米复合多曲孔膜材料孔隙率在30-50%之间,表面平均孔径在50-150nm之间,厚度在10-40 μm 之间。

[0010] 本发明优选的纳米复合多曲孔膜材料,所述的PI纳米纤维非织造布优选电纺的PI纳米纤维非织造布。

[0011] 本发明优选的纳米复合多曲孔膜材料,优选通过用含有15-30%wt的 Si_3N_4 纳米颗粒的水基悬浮液涂布或浸渍PI纳米纤维非织造布,使悬浮液渗透填满PI纳米纤维非织造布的孔隙,再经100-200 $^\circ\text{C}$ 高温烘干制得。

[0012] 所述的水基悬浮液优选进一步含有占悬浮液总重量1.0%~5.0%的粘合剂、占悬

浮液总重量0.1%~1.0%的分散剂和余量的水;更优选占悬浮液总重量1.5~2.0%的粘合剂、占悬浮液总重量0.1%~0.3%的分散剂和余量的水。

[0013] 所述的粘合剂优选聚丙烯酸酯类粘合剂,更优选丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物。

[0014] 所述的分散剂优选聚丙烯酸铵。

[0015] 所述的水基悬浮液的绝对粘度优选为10~30mPa·S,更优选为19~28mPa·S。

[0016] 在此基础上,本发明还提供一种制备所述的纳米复合多曲孔膜材料的方法,是以低粘度Si₃N₄纳米颗粒水基悬浮液和PI纳米纤维非织造布为原材料,通过表面涂敷渗透或浸渍涂敷渗透的方法,将Si₃N₄纳米颗粒填进PI纳米纤维非织造布的孔隙中,在较低温度烘干后,升温至较高温度使粘合剂在Si₃N₄纳米颗粒间及颗粒与PI纳米纤维间进行粘合。

[0017] 本发明优选的制备所述的纳米复合多曲孔膜材料的方法,具体包括以下步骤:

[0018] 1) 配制水基悬浮液:

[0019] 按重量百分比计,将15-30%的Si₃N₄纳米颗粒、0.1%-1.0%的分散剂、1.0-5.0%的粘合剂和余量的水混合得到混合液,将混合液在8000-10000转/min的转速下乳化,形成绝对粘度在10-30mPa·S的水基悬浮液;

[0020] 2) 填充纳米颗粒:

[0021] 将步骤1)配制的水基悬浮液在水平板上铺平形成一定厚度的悬浮液膜,然后将PI纳米纤维非织造布覆盖在所述的悬浮液膜上,悬浮液渗进PI纳米纤维非织造布中,待纳米纤维布上层湿透,揭起PI纳米纤维非织造布;

[0022] 3) 干燥粘结成型

[0023] 将步骤2)得到的PI纳米纤维非织造布先在80~100℃下热烘8~12min,再升温至180~200℃热处理3~6min,使Si₃N₄纳米颗粒间以及它们与PI纳米纤维间因粘合剂的熔融而充分粘结形成本发明所述的纳米复合多曲孔膜材料。

[0024] 本发明优选的制备所述的纳米复合多曲孔膜材料的方法中,步骤1)所述的Si₃N₄纳米颗粒占水基悬浮液重量的15-21%。

[0025] 本发明优选的制备所述的纳米复合多曲孔膜材料的方法中,步骤1)所述的粘合剂优选聚丙烯酸酯,更优选丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物;所述的分散剂优选聚丙烯酸铵。

[0026] 本发明优选的制备所述的纳米复合多曲孔膜材料的方法中,步骤1)所述的水基悬浮液绝对粘度优选在19~28mPa·S。

[0027] 本发明优选的制备所述的纳米复合多曲孔膜材料的方法中,步骤2)所述的PI纳米纤维非织造布的优选厚度在9-38μm之间、孔隙率在60-80%之间的电纺PI纳米纤维非织造布。

[0028] 本发明优选的制备所述的纳米复合多曲孔膜材料的方法中,步骤3)优选将步骤2)得到的PI纳米纤维非织造布先在100℃下热烘10min,再升温至200℃热处理5min。

[0029] 本发明利用氮化硅纳米颗粒具有耐高温、高硬度和直径小于PI纳米纤维非织造布的表面孔径等特性,将其填充进PI纳米纤维非织造布的孔隙中,降低PI纳米纤维非织造布的孔隙率及缩小其表面孔径、提高隔膜的电击穿强度、改善电池的荷电保持率和杜绝电池的短路现象;同时改善电池隔膜抗热收缩的性能。

[0030] 本发明的制备方法以低粘度纳米 Si_3N_4 水基悬浮液和电纺PI纳米纤维非织造布为原材料,通过表面涂敷渗透或浸渍涂敷渗透的方法,将 Si_3N_4 纳米颗粒填进PI纳米纤维非织造布的孔隙中,在较低温度烘干后,升温至较高温度使聚丙烯酸酯粘合剂在 Si_3N_4 纳米颗粒间及 Si_3N_4 颗粒与PI纳米纤维间进行粘合形成更小孔隙的有机/无机纳米复合的多曲孔膜结构。所得膜产品的结构中,PI纳米纤维非织造布中的纳米纤维网络结构起支撑作用, Si_3N_4 纳米颗粒起填充和构筑纳米孔隙的作用,从而赋予这种有机/无机纳米复合多曲孔膜材料具有良好的孔隙结构、表面孔径小、孔道曲折、电击穿强度高、高耐热性能和优异机械性能等特性,克服了单纯的电纺PI纳米纤维非织造布过高的孔隙率、过大的表面孔径和电击穿强度偏低等作为安全电池隔膜的致命弱点。因此,本发明的多曲孔膜是一种非常适合于用作耐高温高安全电池隔膜的膜材料。

[0031] 在选择填充的纳米颗粒时,本发明人研究了 Si_3N_4 纳米颗粒的用量比例对于材料性能的影响,发现如果 Si_3N_4 纳米颗粒在水基悬浮液中的用量低于15%,则难以有效填充PI纤维非织造布的孔隙,导致电池的荷电保持率较低,容易出现微短路现象;而如果 Si_3N_4 纳米颗粒用量高于30%,则使得颗粒分散变得困难,阻碍了填充效果,难以实现表面孔径小、孔道曲折的孔隙结构,最终经过大量的实验获得了 Si_3N_4 纳米颗粒的最佳用量范围,使复合多曲孔膜材料的整体性能在所述最佳配比范围下达到最优。在选择粘合剂与分散剂时,本发明人需要根据 Si_3N_4 纳米颗粒的特性和填充工艺的需要,在多种粘合剂和分散剂中进行多因素的全面筛选,最终发现:聚丙烯酸酯类粘合剂,尤其是丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物,能够为复合水基悬浮液提供恰到好处的黏度,为进一步的涂敷渗透和颗粒粘结提供了理想的基础;聚丙烯酸铵的加入较其他分散剂更容易在纳米颗粒表面上形成双电层,能够对超细固体颗粒的分散起到明显作用,可以降低浆料粘度、防止颗粒团聚,使有机和无机纳米颗粒在水基悬浮液中的分散达到了较为理想的状态。此外,本发明提供的制备方法相较现有技术中的刮涂工艺更适合工业化生产。

[0032] 最终,本发明的 Si_3N_4 纳米复合多曲孔膜材料获得了如下特性:厚度在10-40 μm 之间、孔隙率在30-50%之间、表面孔径在50-150nm之间、拉伸强度在30~50MPa之间、热收缩温度大于350 $^{\circ}\text{C}$ 、电击穿强度在35-50V/ μm 之间、离子电导率在 $1.0-8.0 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间。具有这种特性的纳米复合膜耐高温、抗热收缩、耐高电压和高电流冲击,抗机械撞击,适合于用作安全电池隔膜和安全超级电容器隔膜,制造各种高容量和高动力锂电池或超级电容器。

[0033] 本发明还提供所述的纳米复合多曲孔膜材料作为非水电解质二次电池的电池隔膜或电容器隔膜的应用。

具体实施方式

[0034] 以下实施例将有助于本领域的普通技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。

[0035] 实施例1:

[0036] 一种含有 Si_3N_4 纳米颗粒的复合膜材料,它以电纺聚酰亚胺(PI)纳米纤维非织造布为基材,基材孔隙中填充有 Si_3N_4 纳米颗粒($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-NP}$);

[0037] 其制备方法如下:

[0038] (1) 纳米 Si_3N_4 水基悬浮液($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-1$)的配置:纳米氮化硅粉末(直径主要分布在30nm)80.0克,聚丙烯酸铵1.0克,丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物8.0克,蒸馏水300.0克,一次性放入烧杯中,在每分钟8000转的转速下乳化,形成绝对粘度为 $28\text{mPa}\cdot\text{S}$ 的纳米氮化硅水基悬浮液($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-1$)。

[0039] (2) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的制备:将上面所配置的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-1$ 氮化硅水基悬浮液在玻璃板上铺平形成厚度为 $30\mu\text{m}$ 的悬浮液膜,然后将厚度为 $9\mu\text{m}$ 的电纺PI纳米纤维非织造布覆盖在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-1$ 悬浮液膜上,悬浮液渗进PI纳米纤维非织造布中,待纳米纤维布上层湿透,表明非织造布的孔隙中已完全充满了悬浮液,揭起PI纳米纤维非织造布,在 100°C 下热烘10min,升温至 200°C 热处理5min,使 Si_3N_4 纳米颗粒间及纳米颗粒与PI纳米纤维间通过聚丙烯酸酯熔融而充分粘结形成有机/无机纳米复合多曲孔膜。

[0040] (3) 性能表征:所制备的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的厚度为 $10\mu\text{m}$ 、拉伸强度为 50MPa 、断裂伸长率为50%、穿刺强度为 6.0N 、在 350°C 下的热收缩率为0、多孔膜的孔隙率为30%、表面平均孔径为 50nm 、在 0.48bar 压力下的透气性为 180S 、电击穿强度为 $50\text{V}/\mu\text{m}$ 、离子电导率为 $1.0\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

[0041] 实施例2:

[0042] 一种含有 Si_3N_4 纳米颗粒的复合膜材料,它以电纺聚酰亚胺(PI)纳米纤维非织造布为基材,基材孔隙中填充有 Si_3N_4 纳米颗粒($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-NP}$);

[0043] 其制备方法如下:

[0044] (1) 纳米 Si_3N_4 水基悬浮液($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-2$)的配置:氮化硅粉末(直径主要分布在 100nm)80.0克,聚丙烯酸铵0.5克,丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物8.0克,蒸馏水433.0克,一次性放入烧杯中,在每分钟8000转的转速下乳化,形成绝对粘度为 $19\text{mPa}\cdot\text{S}$ 的纳米氮化硅水基悬浮液($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-2$)。

[0045] (2) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 微纳米复合耐高温高安全电池隔膜的制备:将上面所配置的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-2$ 氮化硅水基悬浮液在玻璃板上铺平形成厚度为 $60\mu\text{m}$ 的悬浮液膜,然后将厚度为 $38\mu\text{m}$ 的电纺PI纳米纤维非织造布覆盖在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-2$ 悬浮液膜上,悬浮液渗进PI纳米纤维非织造布中,待纳米纤维布上层湿透,表明非织造布的孔隙中已完全充满了悬浮液,揭起PI纳米纤维非织造布,在 100°C 下热烘10min,升温至 200°C 热处理3min,使 Si_3N_4 纳米颗粒间及亚微米颗粒与PI纳米纤维间通过聚丙烯酸酯熔融而充分粘结形成有机/无机纳米复合多曲孔膜。

[0046] (3) 性能表征:所制备的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔的膜厚度为 $40\mu\text{m}$ 、拉伸强度为 35MPa 、断裂伸长率为30%、穿刺强度为 12.0N 、在 350°C 下的热收缩率为0、多孔膜的孔隙率为50%、表面平均孔径为 150nm 、在 0.12bar 压力下的透气性为 85S 、电击穿强度为 $35\text{V}/\mu\text{m}$ 、离子电导率为 $8.0\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

[0047] 实施例3:

[0048] 一种含有 Si_3N_4 纳米颗粒的复合膜材料,它以电纺聚酰亚胺(PI)纳米纤维非织造布为基材,基材孔隙中填充有 Si_3N_4 纳米颗粒($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-NP}$);

[0049] 其制备方法如下:

[0050] (1) 纳米 Si_3N_4 水基悬浮液($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-3$)的配置:氮化硅粉末(直径主要分布在 50nm)80.0克,聚丙烯酸铵0.7克,丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物8.0克,蒸馏水300.0克,一次性放入烧杯中,在每分钟8000转的转速下乳化,形成绝对粘度为 $24\text{mPa}\cdot\text{S}$ 的微米氮化

硅水基悬浮液($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-3$)。

[0051] (2) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的制备:将上面所配置的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-3$ 氮化硅水基悬浮液在玻璃板上铺平形成厚度为 $50\mu\text{m}$ 的悬浮液膜,然后将厚度为 $24\mu\text{m}$ 的电纺PI纳米纤维非织造布覆盖在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-3$ 悬浮液膜上,悬浮液渗进PI纳米纤维非织造布中,待纳米纤维布上层湿透,表明非织造布的孔隙中已完全充满了悬浮液,揭起PI纳米纤维非织造布,在 100°C 下热烘 10min ,升温至 200°C 热处理 3min ,使 Si_3N_4 纳米颗粒间及纳米颗粒与PI纳米纤维间通过聚丙烯酸酯熔融而充分粘结形成有机/无机纳米复合多曲孔膜。

[0052] (3) 性能表征:所制备的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔的膜厚度为 $25\mu\text{m}$ 、拉伸强度为 45MPa 、断裂伸长率为 38% 、穿刺强度为 10.0N 、在 350°C 下的热收缩率为 0 、多孔膜的孔隙率为 40% 、表面平均孔径为 68nm 、在 0.48bar 压力下的透气性为 15S 、电击穿强度为 $50\text{V}/\mu\text{m}$ 、离子电导率为 $3.0 \times 10^{-3}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[0053] 实施例4:

[0054] 一种含有 Si_3N_4 纳米颗粒的复合膜材料,它以电纺聚酰亚胺(PI)纳米纤维非织造布为基材,基材孔隙中填充有 Si_3N_4 纳米颗粒($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-NP}$);

[0055] 其制备方法如下:

[0056] (1) 纳米 Si_3N_4 水基悬浮液($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-4$)配置:氮化硅粉末(直径主要分布在 80nm) 80.0g 、聚丙烯酸铵 0.6g 、丙烯酸丁酯-丙烯酸异辛酯共聚物 8.0g 、蒸馏水 433.0g ,一次性放入烧杯中,在每分钟 8000 转的转速下乳化,形成绝对粘度为 $20\text{mPa} \cdot \text{S}$ 的纳米氮化硅水基悬浮液($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-4$)。

[0057] (2) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的制备:将上面所配置的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-4$ 氮化硅水基悬浮液在玻璃板上铺平形成厚度为 $30\mu\text{m}$ 的悬浮液膜,然后将厚度为 $14\mu\text{m}$ 的电纺PI纳米纤维非织造布覆盖在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2\text{O}-4$ 悬浮液膜上,悬浮液渗进PI纳米纤维非织造布中,待纳米纤维布上层湿透,表明非织造布的孔隙中已完全充满了悬浮液,揭起PI纳米纤维非织造布,在 100°C 下热烘 10min ,升温至 200°C 热处理 5min ,使 Si_3N_4 纳米颗粒间及纳米颗粒与PI纳米纤维间通过聚丙烯酸酯熔融而充分粘结形成有机/无机纳米复合多曲孔膜。

[0058] (3) 性能表征:所制备的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的厚度为 $15\mu\text{m}$ 、拉伸强度为 48MPa 、断裂伸长率为 37% 、穿刺强度为 7.5N 、在 350°C 下的热收缩率为 0 、多孔膜的孔隙率为 40% 、表面平均孔径为 120nm 、在 0.24bar 压力下的透气性为 100S 、电击穿强度为 $48\text{V}/\mu\text{m}$ 、离子电导率为 $6.2 \times 10^{-3}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。以上实验材料和结果测试设备说明:

[0059] (一) 实验材料:

[0060] 本发明的4个实验实例中使用的无机微纳米粉料、PI纳米纤维非织造布、高分子分散剂和高分子粘合剂等均通过商业渠道购买得到。

[0061] 1) 氮化硅纳米粉末,购自山东晶鑫晶体科技有限公司、北京德科岛金科技有限公司;

[0062] 2) 电纺聚酰亚胺纳米纤维非织造布,由江西先材纳米纤维科技有限公司生产;

[0063] 3) 聚丙烯酸铵,购自山东淄博京和染料化工有限公司;

[0064] (二) 实验结果测试与表征

[0065] 本发明中4个实验实例的实验结果是通过以下仪器设备进行常规性测试和表征。

[0066] 1) 聚合物溶液和纺丝液绝对粘度用NDJ-8S粘度计(上海精密科学仪器公司)测定;

- [0067] 2) 电纺纳米纤维的直径是用扫描电子显微镜VEGA 3 SBU(捷克共和国)测定;
- [0068] 3) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的热分解温度用WRT-3P热失重分析仪(TGA)(上海精密科学仪器有限公司)测定;
- [0069] 4) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的机械性质(强度、断裂伸长等)用CMT8102微型控制电子万能试验机(深圳SANS材料检测有限公司)测定;
- [0070] 5) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的玻璃化温度是使用Diamond动态机械分析仪(DMA)(Perkin-Elmer,美国)测定;
- [0071] 6) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的孔隙率是通过下列算式计算得到:
- [0072] 孔隙率 $\beta = [1 - (\rho/\rho_0)] \times 100$
- [0073] 其中 ρ 为 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合多孔膜的密度(克/ cm^3), ρ_0 为 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合实体薄膜(通过溶液浇铸法制备)的密度(克/ cm^3);
- [0074] 7) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的透气性及表面孔径是使用美国的Porometer 3G透气性测试仪测定;
- [0075] 8) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的离子电导率是使用电化学工作站CHI 660D(晨华仪器,中国上海)测定;
- [0076] 9) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ 纳米复合耐高温高安全电池隔膜的电击穿强度是用上海亨美电气有限公司的ZH8型耐压测试仪测定。