



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104091908 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 08

(21) 申请号 201410287936. 7

(22) 申请日 2014. 06. 25

(71) 申请人 中国第一汽车股份有限公司

地址 130011 吉林省长春市西新经济技术开  
发区东风大街 2259 号

(72) 发明人 王丹 于力娜 荣常如 赵中令  
张克金 张斌 韩金磊 陈慧明

(74) 专利代理机构 吉林长春新纪元专利代理有  
限责任公司 22100

代理人 王薇

(51) Int. Cl.

H01M 2/16(2006. 01)

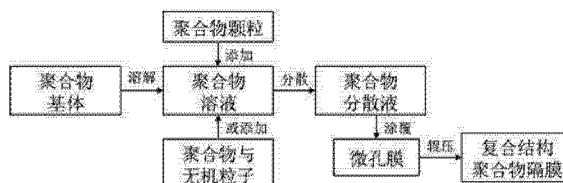
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

### (54) 发明名称

一种含有硬塑 / 陶瓷复合结构的聚合物隔膜

### (57) 摘要

本发明涉及一种含有硬塑 / 陶瓷复合结构的聚合物隔膜, 其特征在于: 包括内层微孔膜以及外层膜, 由含有填料的聚合物基体在内层微孔膜表面涂覆而成, 其中聚合物基体溶于溶剂制成溶液, 加入不溶于该溶剂的填料分散均匀, 涂覆在内层微孔膜两面成膜。其外层膜由聚合物基体和填料在内层微孔膜涂覆而成, 聚合物基体溶于溶剂制成一定浓度的溶液, 加入不溶于该溶剂的聚合物颗粒或聚合物颗粒与无机粒子的混合物, 利用超声、机械搅拌等将填料均匀分散在聚合物基体溶液中, 涂覆在内层微孔膜两面成膜, 进一步热压结合。



1. 一种含有硬塑 / 陶瓷复合结构的聚合物隔膜, 其特征在于: 包括内层微孔膜以及外层膜, 由含有填料的聚合物基体在内层微孔膜表面涂覆而成, 其中聚合物基体溶于溶剂制成溶液, 加入不溶于该溶剂的填料分散均匀, 涂覆在内层微孔膜两面成膜。

2. 根据权利要求 1 所述的一种含有硬塑 / 陶瓷复合结构的聚合物隔膜, 其特征在于所述的填料为聚合物颗粒或聚合物颗粒 / 无机粒子混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的一种含有硬塑 / 陶瓷复合结构的聚合物隔膜, 其特征在于所述聚合物颗粒熔融温度  $\geq 180^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求 2, 3 所述的一种含有硬塑 / 陶瓷复合结构的聚合物隔膜, 其特征在于所述聚合物颗粒为聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、聚苯硫醚中的一种或它们的组合。

5. 根据权利要求 2 所述的一种含有硬塑 / 陶瓷复合结构的聚合物隔膜, 其特征在于所述的无机粒子为二氧化硅、二氧化钛、氧化钙、钛酸钡中的一种或它们的组合。

## 一种含有硬塑 / 陶瓷复合结构的聚合物隔膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有硬塑 / 陶瓷复合结构的聚合物隔膜,应用于汽车动力电池的隔膜,属于新能源技术领域。

### 背景技术

[0002] 混合动力车、纯电动汽车及燃料电池车等节能及新能源汽车成为比较好的发展途径。然而,安全可靠性、寿命、续航里程、成本以及公共配套设施等极大限制了新能源汽车的快速发展,这其中尤以动力电池的技术突破及规模化应用最为关键。锂离子电池具有比能量高、工作电压高、自放电率小、环境友好等优点,是新能源汽车用理想动力电池。但由于使用液体电解质溶液,使锂离子电池存在安全隐患,限制了其在汽车上的规模化推广。作为隔膜锂电池的关键部件之一,对电池的安全性能起到重要作用。

[0003] 介于正负极之间的隔膜具有电解质离子传输通道,防止正负极接触短路的作用。然而目前所使用的聚烯烃类隔膜在电池温度过高时熔融封闭微孔,阻隔电解质离子的传输,降低安全风险;但由于聚烯烃本身的耐热性能较差,随着温度的急剧升高,聚烯烃类聚合物形成的保护遭到破坏,失去保护功能;而聚烯烃隔膜本身被杂质(或支晶)等刺破后,同样会使安全隐患急剧增加。

[0004] 为了改变这种因为隔膜破坏引起的安全问题,人们进行了一系列研究,一方面,对现有隔膜改性,提高隔膜机械性能和耐热性能,例如隔膜表面涂覆无机粒子或者聚合物与无机粒子制成复合材料(例如 US 8409746 B2, EP 2528139 A2, EP 2528142 A2, US7691529 B2, US 20130065132 A1);另一方面,以耐温等级更高,机械性能更好的聚合物制备隔膜(例如公开号 CN 101645497A、公开号 CN 101420018A、申请公布号 CN 101752539 A、申请公布号 CN 101752540 A),作为隔膜本身的聚合物材料可以发生类似闭孔作用的反应(例如公开号 US2012/0295154 A1),或者加入其他可实现闭孔作用的聚合物等(例如公开号 CN 101656306A, 公开号 US2013/0022858 A1)。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种含有硬塑 / 陶瓷复合结构的聚合物隔膜,其外层膜由聚合物基体和填料在内层微孔膜涂覆而成,聚合物基体溶于溶剂制成一定浓度的溶液,加入不溶于该溶剂的聚合物颗粒或聚合物颗粒与无机粒子的混合物,利用超声、机械搅拌等将填料均匀分散在聚合物基体溶液中,涂覆在内层微孔膜两面成膜,进一步热压结合。

[0006] 本发明的技术方案是这样实现的:一种含有硬塑 / 陶瓷复合结构的聚合物隔膜,其特征在于:包括内层微孔膜以及外层膜,由含有填料的聚合物基体在内层微孔膜表面涂覆而成,其中聚合物基体溶于溶剂制成溶液,加入不溶于该溶剂的填料分散均匀,涂覆在内层微孔膜两面成膜。

[0007] 所述的填料为聚合物颗粒或聚合物颗粒 / 无机粒子混合物。

[0008] 所述的聚合物颗粒熔融温度 $\geq 180^{\circ}\text{C}$ 。

[0009] 所述的聚合物颗粒为聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚醚酮酮、聚醚酮醚酮酮、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、聚苯硫醚中的一种或它们的组合。

[0010] 所述的无机粒子为二氧化硅、二氧化钛、氧化钙、钛酸钡中的一种或它们的组合。

[0011] 所述的外层膜是聚合物基体溶于溶剂制成溶液,加入不溶于该溶剂的填料分散均匀,涂覆在内层微孔膜两面成膜。

[0012] 本发明的积极效果是外层膜由聚合物基体和填料在内层微孔膜涂覆而成,添加的聚合物颗粒改善了隔膜的机械性能,得到的隔膜具有较高的孔隙率,有利于电解质离子的扩散传输;当电池内部温度持续升高,聚合物颗粒处于熔融状态,会进一步阻止电解质离子的传输,降低电池的化学反应,提高电池的安全性。

## 附图说明

[0013] 图 1 本发明的隔膜示意图。

[0014] 图 2 是本发明的实施例 1 制备的隔膜热在 90℃、135℃、165℃环境下各加热 1h 的照片。

## 具体实施方式

[0015] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的描述:如图 1 所示,聚合物基体溶于丙酮, NMP, DMF 中的一种或组合溶剂,丙酮 /NMP/DMF=0 ~ 1/0 ~ 1/0 ~ 1 制成聚合物基体 / 溶剂质量比 =0.13 ~ 0.17 的溶液,加入不溶于该溶剂的聚合物颗粒或聚合物颗粒与无机粒子的混合物,利用超声、机械搅拌等将填料均匀分散在聚合物基体溶液中,涂覆在内层微孔膜两面成膜,进一步热压结合。在本发明中,所使用聚合物基体可以为聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯-六氟丙烯中一种或它们的组合;所用微孔膜可以为聚乙烯、聚丙烯及聚乙烯 / 聚丙烯复合膜的一种或它们的组合;所用填料为熔融温度 180℃ 以上的聚合物颗粒,可以为聚醚酮、聚醚醚酮,聚醚醚酮酮,聚醚酮醚酮酮、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、聚苯硫醚中的一种或它们的组合;所述的无机粒子可以为二氧化硅、二氧化钛、氧化钙、氧化石墨烯、钛酸钡。

### [0016] 实施例 1

(1) 将 7.5g 聚偏氟乙烯-六氟丙烯溶解在 48g 丙酮中,经加热、强力搅拌,待其充分溶解后加入超细聚醚醚酮酮 2.25g,继续加热、搅拌一段时间后,加入 0.5g 二氧化硅,继续搅拌,得到分散性较好的胶体混合液;(2)向步骤(1)中的胶体混合液中逐滴加入 6.0g 的无水乙醇作为致孔剂,继续搅拌;(3)将步骤(2)的胶体混合液涂覆在微孔隔膜的两面;(4)取下膜将其辊压后,70℃ 的温度下对膜进行 1 ~ 2h 真空烘干。以该实施例制备的进行了热收缩和拉伸试验,实验数据见图 2 和表 1。由数据可知,该隔膜的耐热性好,在 165℃ 下几乎无收缩;与某商品化隔膜拉伸对比,该隔膜表现出良好的机械性能。

表 1 本发明的实施例 1 的隔膜拉伸性能测试数据

| 测定/次 | 某商品化隔膜拉伸强度/MPa | 实施例 1 制备的隔膜拉伸强度/MPa |
|------|----------------|---------------------|
| 1    | 7.59           | 16.58               |
| 2    | 7.59           | 16.59               |
| 3    | 7.15           | 17.48               |
| 平均值  | 7.44           | 16.88               |

**[0017] 实施例 2**

(1)将 7.5g 聚偏氟乙烯溶解在 46g 丙酮中,经加热、强力搅拌,待其充分溶解后;(2)向(1)加入超细聚醚醚酮 0.45g,继续加热、搅拌一段时间后,得到分散性较好的胶体混合液;(3)向(2)中加入氧化钙 0.15g 继续加热、搅拌;(4)将步骤(3)的胶体混合液涂覆在微孔隔膜的两面;(5)取下膜将其辊压后,75℃的温度下对膜进行 2h 真空烘干。

**[0018] 实施例 3**

(1)将 7.5g 聚偏氟乙烯-六氟丙烯溶解在 46g 丙酮中,经加热、强力搅拌,待其充分溶解后加入超细聚醚酮和聚苯并咪唑的混合物 1.35g,继续加热、搅拌;(2)向(1)加入 0.45g 钛酸钡,搅拌一段时间后,得到分散性较好的胶体混合液;(3)向步骤(2)中的胶体混合液中逐滴加入 5.0g 的正丁醇作为致孔剂,继续搅拌;(4)将步骤(3)的胶体混合液涂覆在微孔隔膜的两面;(5)取下膜将其辊压后,70℃的温度下对膜进行 1~2h 真空烘干。

**[0019] 实施例 4**

(1)将 7.5g 聚偏氟乙烯溶解在 48g NMP 中,经加热、强力搅拌,待其充分溶解后加入超细聚苯硫醚和超细聚苯并咪唑的混合物 0.45g,继续加热、搅拌;(2)向步骤(1)加入 0.30g 二氧化钛,搅拌一段时间后,得到分散性较好的胶体混合液;(3)向步骤(2)中的胶体混合液中逐滴加入 5.0g 的正丁醇作为致孔剂,继续搅拌;(4)微孔隔膜将浸渍步骤(3)的胶体混合液中 2h;(5).取下膜将其辊压后,75℃的温度下对膜进行 1~2h 真空烘干。

**[0020] 实施例 5**

(1)将 7.5g 聚偏氟乙烯溶解在 23g NMP 和 23g 丙酮中,经加热、强力搅拌,待其充分溶解后加入超细聚醚醚酮和超细聚苯并咪唑的混合物 1.125g,继续加热、搅拌;(2)向步骤(1)中加入 0.375g 二氧化硅,0.125g 钛酸钡,搅拌一段时间后,得到分散性较好的胶体混合液;(3)向步骤(2)中的胶体混合液中逐滴加入 4.5g 的正丁醇作为致孔剂,继续搅拌;(4)将步骤(3)的胶体混合液涂覆在微孔隔膜的两面;(5)取下膜将其辊压后,70℃的温度下对膜进行 2h 真空烘干。

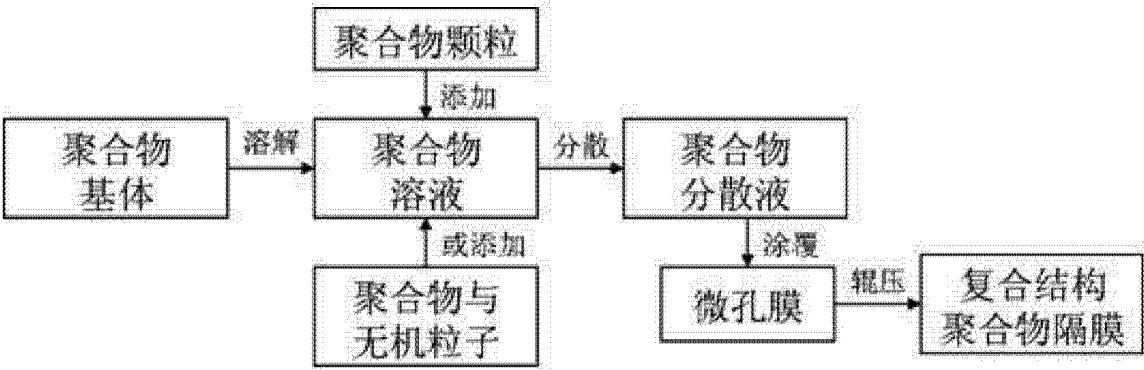


图 1

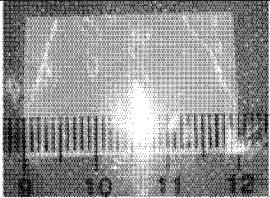
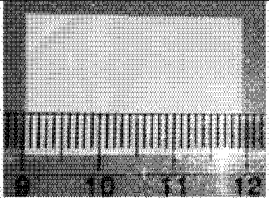
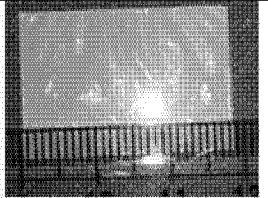
|       | 90℃, 1h                                                                            | 135℃, 1h                                                                            | 165℃, 1h                                                                             |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 实施例 1 |  |  |  |

图 2