



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108242522 A

(43)申请公布日 2018.07.03

(21)申请号 201611205817.8

(22)申请日 2016.12.23

(71)申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号

(72)发明人 胡家玲 刘荣华 吴金祥 单军
胡刚 何龙

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 韩冰 严政

(51)Int.Cl.

H01M 2/14(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

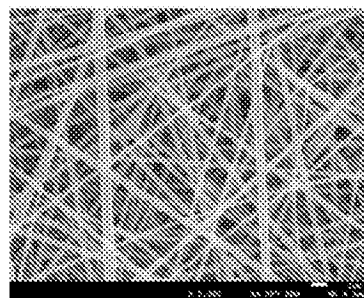
权利要求书4页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

一种聚合物复合膜及其制备方法以及包括其的锂离子电池

(57)摘要

本发明公开了一种聚合物复合膜及其制备方法以及包括其的锂离子电池,该聚合物复合膜包括多孔基膜以及覆盖在所述多孔基膜的至少一侧表面上的耐热层,所述耐热层包括耐热高分子材料、且具有纤维网络结构,所述耐热高分子材料包括聚对苯二甲酰对苯二胺,聚间苯二甲酰间苯二胺,聚对苯甲酰胺,聚对苯撑苯并二噁唑,聚苯撑苯并双噻唑,聚苯并噻唑和聚苯并咪唑中的一种或者几种。该聚合物复合膜通过采用特定的耐热高分子材料形成耐热层,有利于在满足聚合物复合膜孔隙率要求的同时,提高聚合物复合膜的高温($>180^{\circ}\text{C}$)稳定性,有利于锂离子迁移和提高电池的安全性能。



1. 一种聚合物复合膜,其特征在于,所述聚合物复合膜包括多孔基膜以及覆盖在所述多孔基膜的至少一侧表面上的耐热层,所述耐热层包括耐热高分子材料,且具有纤维网络结构;所述耐热高分子材料包括聚对苯二甲酰对苯二胺、聚间苯二甲酰间苯二胺、聚对苯甲酰胺、聚对苯撑苯并二噁唑、聚苯撑苯并双噻唑、聚苯并噻唑和聚苯并咪唑中的一种或者几种。

2. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述耐热高分子材料包括聚对苯二甲酰对苯二胺、聚间苯二甲酰间苯二胺和聚对苯撑苯并二噁唑中的一种或者几种。

3. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述耐热层以其总重量为基准,含有80重量%以上,优选90重量%以上,更优选95重量%以上,特别优选98重量%的所述耐热高分子材料。

4. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述耐热高分子材料为聚间苯二甲酰间苯二胺,或者聚间苯二甲酰间苯二胺与其它耐热材料的混合物,所述其它耐热材料为选自聚对苯二甲酰对苯二胺、聚对苯甲酰胺、聚对苯撑苯并二噁唑、聚苯撑苯并双噻唑、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、聚醚醚酮和聚苯唑中的一种或者几种。

5. 根据权利要求4所述的聚合物复合膜,其中,所述其它耐热材料为选自聚对苯二甲酰对苯二胺、聚对苯甲酰胺、聚对苯撑苯并二噁唑、聚苯撑苯并双噻唑、聚苯并噻唑和聚苯并咪唑中的一种或者几种。

6. 根据权利要求5所述的聚合物复合膜,其中,所述其它耐热材料为聚对苯二甲酰对苯二胺和/或聚对苯撑苯并二噁唑。

7. 根据权利要求4所述的聚合物复合膜,其中,所述耐热高分子材料中聚间苯二甲酰间苯二胺与其它耐热材料的重量比为1:(0.1~10),优选为1:(0.25~4)。

8. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述耐热层的纤维网络结构中的纤维直径为100~2000nm,所述耐热层的厚度为0.5~30 μ m。

9. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述耐热层的孔隙率为75%~93%,面密度为0.2~15g/m²。

10. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,在所述多孔基膜的两侧均形成有所述耐热层。

11. 根据权利要求1所述的聚合物复合膜,其中,所述多孔基膜为聚合物基膜或陶瓷隔膜,所述陶瓷隔膜包括聚合物基膜和形成在所述聚合物基膜至少一侧表面的陶瓷层;

优选地,所述多孔基膜为陶瓷隔膜,所述耐热层位于所述陶瓷隔膜中形成有陶瓷层一侧的表面上;

优选地,所述聚合物基膜为聚烯烃隔膜。

12. 根据权利要求11所述的聚合物复合膜,其中,所述陶瓷层含有陶瓷颗粒和粘结剂,且所述陶瓷层在1 μ m厚度下的面密度 ρ 满足 $1.8\text{mg}/\text{cm}^2 < \rho \leq 2.7\text{mg}/\text{cm}^2$;优选满足 $1.85\text{mg}/\text{cm}^2 \leq \rho \leq 2.65\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选满足 $1.9\text{mg}/\text{cm}^2 \leq \rho \leq 2.6\text{mg}/\text{cm}^2$;

优选地,所述陶瓷颗粒选自Al₂O₃、SiO₂、BaSO₄、BaO、TiO₂、CuO、MgO、Mg(OH)₂、LiAlO₂、ZrO₂、CNT、BN、SiC、Si₃N₄、WC、BC、AlN、Fe₂O₃、BaTiO₃、MoS₂、 α -V₂O₅、PbTiO₃、TiB₂、CaSiO₃、分子筛、粘土、勃姆石和高岭土中的一种或几种,更优选所述陶瓷颗粒的平均粒径为200~800nm;

优选地,所述粘结剂为玻璃化温度满足 $-40^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的聚丙烯酸酯;

优选地,所述陶瓷层的单面厚度为 $1\sim 5\mu\text{m}$ 。

13. 根据权利要求12所述的聚合物复合膜,其中,在所述陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘结剂的含量为 $2\sim 8$ 重量份;

优选地,在所述陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,还包括 $0.3\sim 1$ 重量份的分散剂、 $0.5\sim 1.8$ 重量份的增稠剂、以及 $0\sim 1.5$ 重量份的表面处理剂,且所述分散剂的数均分子量在5万以下;

优选地,在所述陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘结剂的含量为 $4\sim 6$ 重量份,所述分散剂的含量为 $0.4\sim 0.8$ 重量份,所述增稠剂的含量为 $0.7\sim 1.5$ 重量份,所述表面处理剂的含量为 $0.5\sim 1.2$ 重量份。

14. 根据权利要求13所述的聚合物复合膜,其中,

所述分散剂为聚丙烯酸盐、脂肪族聚乙二醇醚、硅酸盐类、磷酸盐类和古尔胶中的至少一种;

所述增稠剂为聚丙烯酸盐、聚丙烯酸盐共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素类衍生物和聚丙烯酰胺中的至少一种;

所述表面处理剂为3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷和/或3-缩水甘油基丙基三乙氧基硅烷。

15. 根据权利要求11所述的聚合物复合膜,其中,所述陶瓷隔膜中聚合物基膜的两侧表面上均形成有所述陶瓷层。

16. 一种聚合物复合膜的制备方法,其特征在于,该制备方法包括如下步骤:

S1、提供多孔基膜;

S2、配制含有耐热高分子材料的纺丝溶液,并将所述纺丝溶液通过静电纺丝在所述多孔基膜的至少一侧表面上形成具有纤维网络结构的耐热层;所述耐热高分子材料包括聚对苯二甲酰对苯二胺、聚间苯二甲酰间苯二胺、聚对苯甲酰胺、聚对苯撑苯并二噁唑、聚苯撑苯并双噻唑、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑中的一种或者几种。

17. 根据权利要求16所述的制备方法,其中,所述纺丝溶液以其干基为基准,含有80重量%的所述耐热高分子材料,优选含有90重量%以上的所述耐热高分子材料,更优选含有95重量%以上的所述耐热高分子材料,特别优选含有98重量%以上的所述耐热高分子材料。

18. 根据权利要求16所述的制备方法,其中,所述耐热高分子材料为聚间苯二甲酰间苯二胺,或者聚间苯二甲酰间苯二胺与其它耐热材料的混合物,所述其它耐热材料为选自聚对苯二甲酰对苯二胺、聚对苯甲酰胺、聚对苯撑苯并二噁唑、聚苯撑苯并双噻唑、聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、共聚醚酮和聚苯唑中的一种或者几种;优选所述聚间苯二甲酰间苯二胺与其它耐热材料的重量比为 $1:(0.1\sim 10)$,优选为 $1:(0.25\sim 4)$ 。

19. 根据权利要求16所述的制备方法,其中,所述步骤S2中配制所述纺丝溶液的步骤包括:将所述耐热高分子溶于有机溶剂中形成所述纺丝溶液,所述有机溶剂为选自氮氮二甲基乙酰胺、氮甲基吡咯烷酮,氮氮二甲基甲酰胺、甲苯、六甲基磷酰胺和丙酮等溶剂中的一种或者几种。

20. 根据权利要求19所述的制备方法,其中,所述步骤S2中配制所述纺丝溶液的步骤还

包括：在所述有机溶剂中加入所述耐热高分子材料的促溶剂，所述促溶剂为选自无机盐类促溶剂、无机碱类促溶剂和有机盐类促溶剂中的一种或几种；同时，在形成所述耐热层的步骤之后，还可选的包括将所述耐热层浸渍在水中洗脱所述促溶剂的步骤。

21. 根据权利要求20所述的制备方法，其中，以所述耐热高分子材料的总重量为基准，所述促溶剂的用量为0.1~5重量%，优选0.1~3重量%，更优选0.1~2重量%，优选所述无机盐类促溶剂为选自氯化锂、氯化钙、六氟磷酸锂、氯化钠和氯化钾中的一种或多种；所述无机碱类促溶剂为选自氢氧化锂、氢氧化钾和氢氧化钠中的一种或多种；所述有机盐类促溶剂为选自双三氯磺酰亚胺锂和双三氟甲烷磺酰咪唑中的一种或多种。

22. 根据权利要求16所述的制备方法，其中，所述步骤S2中在完成静电纺丝后，还包括在50~120℃、0.5~10MPa的压力下进行压膜。

23. 根据权利要求16所述的制备方法，其中，所述步骤S1中多孔基膜为陶瓷隔膜，所述陶瓷隔膜包括聚合物基膜和位于所述聚合物基膜表面的陶瓷层；优选所述步骤S2中耐热层形成在所述陶瓷隔膜中陶瓷层的表面上。

24. 根据权利要求16所述的制备方法，其中，所述步骤S1中陶瓷隔膜的制备方法包括：

S11、提供聚合物基膜；

S12、将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照重量比100：(2~8)：(0.3~1)：(0.5~1.8)混合搅拌得到陶瓷层浆料，并将所述陶瓷层浆液涂覆于所述聚合物基膜的至少一侧表面上，烘干得到陶瓷层；其中所述分散剂的数均分子量为5万以下。

25. 根据权利要求24所述的制备方法，其中，所述步骤S12中，所述搅拌的转速为3000~10000rpm，更优选为3000~9000rpm；所述搅拌的时间为30~120min。

26. 根据权利要求24所述的制备方法，其中，所述步骤S12中，将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照重量比100：(4~6)：(0.4~0.8)：(0.7~15)的比例搅拌混合。

27. 根据权利要求24所述的制备方法，其中，所述步骤S12中，

所述陶瓷颗粒选自Al₂O₃、SiO₂、BaSO₄、BaO、TiO₂、CuO、MgO、Mg(OH)₂、LiAlO₂、ZrO₂、CNT、BN、SiC、Si₃N₄、WC、BC、AlN、Fe₂O₃、BaTiO₃、MoS₂、α-V₂O₅、PbTiO₃、TiB₂、CaSiO₃、分子筛、粘土、勃姆石和高岭土中的至少一种，优选所述陶瓷颗粒的平均粒径为200~800nm，优选为300~600nm；

所述粘结剂为玻璃化温度满足-40℃~0℃的聚丙烯酸酯；

所述分散剂为聚丙烯酸盐、脂肪族聚乙二醇醚、硅酸盐类、磷酸盐类和古尔胶中的至少一种；

所述增稠剂为聚丙烯酸盐、聚丙烯酸盐共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素类衍生物和聚丙烯酰胺中的至少一种。

28. 根据权利要求24所述的制备方法，其中，所述步骤S12中混合得到的陶瓷层浆液中还含有表面处理剂，所述表面处理剂为3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷和/或3-缩水甘油基丙基三乙氧基硅烷；优选相对于100重量份的所述陶瓷颗粒，所述表面处理剂的用量为1.5重量份以下，更优选为0.5~1.2重量份。

29. 一种由权利要求16至28中任意一项所述的方法制备得到的聚合物复合膜。

30. 一种锂离子电池，其特征在于，该锂离子电池包括正极、负极和位于所述正极和负极之间的电池隔膜，所述电池隔膜为权利要求1至15以及29中任意一项所述的聚合物复合

膜。

一种聚合物复合膜及其制备方法以及包括其的锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,具体地,涉及一种聚合物复合膜及其制备方法;本发明还包括一种采用前述聚合物复合膜的锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池主要由正/负极材料、电解质、隔膜及电池外壳包装材料组成。隔膜是锂离子电池的重要组成部分,用于起着分隔正、负极,防止电池内部短路;其允许电解质离子自由通过,完成电化学充放电过程的作用。隔膜的性能决定了电池的界面结构、内阻等,直接影响电池的倍率性能、循环性能以及安全性能(耐高温性能)等特性,性能优异的隔膜对提高电池的综合性能具有重要的作用,被业界称为电池的“第三电极”。

[0003] 近年来,隔膜的安全性能,特别是高温稳定性越来越受到隔膜研发人员的重视,越来越多的相关研究被报道出来。例如在专利申请CN201410453322中公开了一种锂离子电池用复合隔膜及包含该隔膜的锂离子电池,其中涉及的锂离子电池用复合隔膜包括:(a)具有孔的多孔基板;以及(b)有机/无机复合层,其用包含无机颗粒和一种或多种选自聚醚酰亚胺、聚芳醚酮和聚间苯二甲酰间苯二胺的聚合物粘结剂以及任选的高温闭孔材料的混合物涂覆多孔基板的至少一个表面或多孔基板的部分表面区域而形成,其中无机颗粒相互连接且通过所述聚合物粘结剂固定,并且无机颗粒之间的间隙形成孔,优选所述聚醚酰亚胺、聚芳醚酮和聚间苯二甲酰间苯二胺各自的特性粘度为0.2~0.9dl/g。

[0004] 然而,在前述技术方案中,有机/无机复合层与多孔基层间的粘性和复合膜的透气性能之间存在较大矛盾。这是因为这种有机/无机复合层通过涂覆的方式形成,依靠无机颗粒的间隙形成空隙,如果想要提高该有机/无机复合层的孔隙率(透气性能),就需要降低聚合物粘结剂的用量,而由于前述聚合物粘结剂的玻璃化转变温度较高,使其粘性并不好,一旦聚合物粘结剂的用量降低,就会导致涂层与基层之间的粘结性能降低,进而使得这种复合膜的高温热稳定性变差。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种聚合物复合膜及其制备方法以及包括其的锂离子电池,以改善聚合物复合膜的高温稳定性。

[0006] 为了实现上述目的,根据本发明的第一个方面,提供了一种聚合物复合膜,该聚合物复合膜包括多孔基膜以及覆盖在所述多孔基膜的至少一侧表面上的耐热层,所述耐热层包括耐热高分子材料,且具有纤维网络结构,所述耐热层的耐热高分子材料包括聚对苯二甲酰对苯二胺、聚间苯二甲酰间苯二胺、聚对苯甲酰胺、聚对苯撑苯并二噁唑、聚苯撑苯并双噻唑、聚苯并噻唑和聚苯并咪唑中的一种或者几种。

[0007] 根据本发明的第二个方面,提供了一种聚合物复合膜的制备方法,该制备方法包括如下步骤:S1、提供多孔基膜;S2、配制含有耐热高分子材料的纺丝溶液,并将所述纺丝溶液通过静电纺丝在所述多孔基膜的至少一侧表面上形成具有纤维网络结构的耐热层;所述

耐热高分子材料包括聚对苯二甲酰对苯二胺、聚间苯二甲酰间苯二胺、聚对苯甲酰胺、聚对苯撑苯并二噁唑、聚苯撑苯并双噻唑、聚苯并噁唑和聚苯并咪唑中的一种或者几种。

[0008] 根据本发明的第三个方面,提供了一种由本发明上述方法制备获得的聚合物复合膜。

[0009] 根据本发明的第四个方面,提供了一种锂离子电池,该锂离子电池包括正极、负极和位于所述正极和负极之间的电池隔膜,所述电池隔膜为本发明所述的聚合物复合膜。

[0010] 应用本发明的聚合物复合膜及其制备方法以及包括其的锂离子电池,通过采用特定的耐热高分子材料形成具有纤维网络结构的耐热层,有利于在满足聚合物复合膜孔隙率要求的同时,提高耐热高分子材料的用量(相对增加粘度),进而提高聚合物复合膜的高温(>180℃)稳定性,有利于促进锂离子的迁移和提高电池的安全性能。而且在本发明中用于形成耐热层的高分子材料在电解液中,不会分解和软化,能维持良好的高分子形态,能够充当多孔基膜(聚合物基膜或者陶瓷隔膜)的骨架,进而增加聚合物复合膜在高温下的机械性能。

[0011] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0012] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0013] 图1示出了根据本发明实施例1得到的聚合物复合膜F1的SEM图片,放大倍数为500倍;

[0014] 图2示出了根据本发明实施例1得到的聚合物复合膜F1的SEM图片,放大倍数为5000倍。

具体实施方式

[0015] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0016] 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。

[0017] 在本发明中提供了一种聚合物复合膜,该聚合物复合膜包括多孔基膜以及覆盖在所述多孔基膜的至少一侧表面上的耐热层,所述耐热层包括耐热高分子材料、且具有纤维网络结构,所述耐热高分子材料包括聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)、聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)、聚对苯甲酰胺(PBA)、聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)、聚苯撑苯并双噻唑(PBZT)、聚苯并噁唑、聚苯并咪唑(PBI)中的一种或者几种。

[0018] 与传统的采用涂覆方式形成的耐热层相比,本发明上述聚合物复合膜中耐热层具有纤维网络结构,使其在满足孔隙率(透气性)要求的同时,提高了耐热高分子材料的含量(满足纤维网络结构的形成),相对增加了耐热层的粘度,进而有利于提高聚合物复合膜的高温(>180℃)稳定性,有利于促进锂离子迁移和提高电池的安全性能。而且在本发明中用

于形成耐热层的高分子材料在电解液中,不会分解和软化,能维持良好的高分子形态,能够充当多孔基膜(聚合物基膜或者陶瓷隔膜)的骨架,进而增加聚合物复合膜在高温下的机械性能。

[0019] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述耐热层中的耐热高分子材料包括聚对苯二甲酰对苯二胺,聚间苯二甲酰间苯二胺和聚对苯撑苯并二噁唑中的一种或多种。这些原料具有相对容易获取、且价格低廉的优势,有利于降低原料成本;而且这些原料还具有溶解性相对较好的优势,使其更容易配制纺丝溶液,可以简化工艺流程。

[0020] 根据本发明的聚合物复合膜,对于上述耐热高分子材料的分子量和聚合度可以没有特殊要求,可以根据本领域在采用静电纺丝的过程中对于高分子材料的要求(例如溶解性、粘性、可操作性)进行合理选择。

[0021] 根据本发明的聚合物复合膜,其中对于形成耐热层的材料可以没有特殊要求,只要其中含有上述比例的特定耐热高分子材料即可。例如耐热层可以同时包括上述特定耐热高分子材料与其它材料。其中其它材料例如无机颗粒,又例如粘结剂,又例如其它耐热高分子材料,对于这些材料的选择可以参照本领域的常规选择,在此不再赘述。

[0022] 根据本发明的聚合物复合膜,在耐热层中除了包括特定耐热高分子材料和可选的其他材料(如前所述)外,还可能含有在制备过程中所残余的助溶剂(参见如下方法部分的说明),以及适量的杂质。优选情况下,在本发明中优选该所述耐热层以其总重量为基准,含有90重量%以上,优选95重量%以上,更优选98重量%的所述耐热高分子材料。在本发明中通过控制耐热层中上述特定耐热高分子材料的含量,有利于更好的提高聚合物复合膜在高温稳定性。

[0023] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述耐热高分子材料为聚间苯二甲酰间苯二胺,或者聚间苯二甲酰间苯二胺与其它耐热材料的混合物,所述其它耐热材料为选自对苯二甲酰对苯二胺,聚对苯甲酰胺,聚对苯撑苯并二噁唑,聚苯撑苯并双噻唑,聚苯并噻唑、聚苯并咪唑、共聚醚酮和聚苯唑中的一种或者几种。聚间苯二甲酰间苯二胺具有相对较好的耐高温性能和粘结性,使其能够用于制备粘结性和耐热性均较好的耐热层。而且通过在聚间苯二甲酰间苯二胺中混合耐高温性能更好的其他材料,有利于在保持耐热层所需粘结性的同时,提高聚合物复合膜的高温稳定性;而通过在聚间苯二甲酰间苯二胺中混合粘结性能更好的其他材料,有利于在基本保持聚合物复合膜的耐高温稳定性的同时,提高耐热层的粘结性能。

[0024] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述聚对苯二甲酰对苯二胺的熔点为500~550℃,所述聚间苯二甲酰间苯二胺的熔点为450~500℃,所述聚对苯甲酰胺的熔点为350~420℃,所述聚对苯撑苯并二噁唑的熔点为600~650℃,所述聚苯撑苯并双噻唑的熔点为580~640℃,所述聚苯并噻唑的熔点为450~550℃,所述聚苯并咪唑的熔点为350~480℃,所述共聚醚酮的熔点为200℃~350℃,所述聚苯唑的熔点为220℃~350℃。

[0025] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述其它耐热材料为选自聚对苯二甲酰对苯二胺、聚对苯甲酰胺、聚对苯撑苯并二噁唑、聚苯撑苯并双噻唑、聚苯并噻唑和聚苯并咪唑中的一种或者几种。更优选情况下,所述其它耐热材料为聚对苯二甲酰对苯二胺和/或聚对苯撑苯并二噁唑。

[0026] 根据本方面的聚合物复合膜,优选情况下,所述耐热高分子材料中聚间苯二甲酰

间苯二胺与其它耐热材料的重量比为1:(0.1~10),优选为1:(0.25~4)。

[0027] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,上述聚合物复合膜中,所述耐热层的孔隙率为70%以上,优选为70~95%,最优选为75~95%。耐热层的孔隙率高,可有效保证聚合物复合膜的离子电导率。在本发明中耐热层的孔隙率的测量方式为制备特定尺寸的耐热层样品,称重,然后将耐热层样品浸泡在正丁醇中,待吸附平衡之后测样品重量,然后通过公式: $1-(\text{吸附后质量}-\text{吸附前质量})/\text{吸附前质量}\times 100\%$ 计算该耐热层的孔隙率。

[0028] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述耐热层的面密度为 $0.2\sim 15\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $3\sim 6\text{g}/\text{m}^2$ 。其中耐热层面密度指的是单位面积基材隔膜上所敷物质的质量。本发明耐热层的面密度在上述范围内时,可有效保证电导率,不影响锂离子迁移,利于提高电池的安全性能。

[0029] 根据本发明的聚合物复合膜,其中对于耐热层的厚度和其纤维网络结构中纤维的直径没有特殊限制,优选情况下,所述耐热层的单面厚度为 $0.5\sim 30\mu\text{m}$,优选为 $1\sim 20\mu\text{m}$;优选情况下,所述纤维直径为 $100\sim 2000\text{nm}$ 。

[0030] 根据本发明的聚合物复合膜,其中所述耐热层可以形成在多孔基膜的一侧表面上,也可以形成在所述多孔基膜的两侧表面上。优选情况下,在所述多孔基膜的两侧面上均形成所述耐热层。

[0031] 根据本发明的聚合物复合膜,其中所述多孔基膜可以为聚合物基膜,也可以为陶瓷隔膜,其中聚合物基膜可采用锂离子电池通用的聚烯烃隔膜,例如包括但不限于聚丙烯(PP)隔膜、聚乙烯(PE)隔膜和PE/PP/PE三层隔膜等;所述陶瓷隔膜与本领域常规的陶瓷隔膜一样,同时包括聚合物基膜(与前述相同)和至少设置在聚合物基膜的一侧表面上的陶瓷层。

[0032] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,所述多孔基膜为陶瓷隔膜,其中对于陶瓷隔膜中的陶瓷层并没有特殊要求,可以选择本领域常规采用的陶瓷层。然而,本发明的发明人经过深入研究后发现,现有技术通常将陶瓷隔膜的陶瓷层有意或无意地制成低密度高孔隙率,尽管这样可以大大增加陶瓷隔膜的透气性,但是这样的陶瓷隔膜难以耐高温,在 160°C 以上通常会发生明显的热收缩而影响电池的安全性能。此外,CN105355825A中尽管提及了可以将陶瓷层的面密度控制在 $0.2\sim 1.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 之间以提高其耐压性能和离子渗透性能,但是该面密度并没有剔除厚度因素,也就是说其面密度的增加可能来自于陶瓷层的加厚,而不是说陶瓷层堆积得更加密实,这样的面密度增加尽管可以通过提升陶瓷隔膜的热阻来改善安全性,但其耐高温耐收缩性并不理想,同时厚度的增加对电池容量也产生了不利的影响。

[0033] 本发明的发明人经过深入研究后还发现,当将陶瓷隔膜的陶瓷层在单位厚度($1\mu\text{m}$)下的面密度 ρ 控制在 $1.8\text{mg}/\text{cm}^2<\rho\leq 2.7\text{mg}/\text{cm}^2$,对应的陶瓷隔膜具有非常优异的耐高温热收缩性能。基于此,在本发明中优选所述陶瓷层含有陶瓷颗粒和粘结剂,且所述陶瓷层在单位厚度($1\mu\text{m}$)下的面密度 ρ 满足 $1.8\text{mg}/\text{cm}^2<\rho\leq 2.7\text{mg}/\text{cm}^2$,优选满足 $1.85\text{mg}/\text{cm}^2\leq\rho\leq 2.65\text{mg}/\text{cm}^2$,更优选满足 $1.9\text{mg}/\text{cm}^2\leq\rho\leq 2.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0034] 本发明提供的陶瓷隔膜的制备方法通过控制陶瓷层浆液中各组分的用量、分散剂的数均分子量以及形成陶瓷层浆液的转速而实现陶瓷颗粒的优化分散,从而控制陶瓷颗粒间的堆积密度以将陶瓷层在单位厚度($1\mu\text{m}$)下的面密度控制在 $1.8\text{mg}/\text{cm}^2<\rho\leq 2.7\text{mg}/\text{cm}^2$,

这样能够在基本不降低透气性的基础上而提高陶瓷隔膜的耐高温热收缩性,使其耐热温度达到160℃以上,即在不增加陶瓷层厚度的情况下改善其热稳定性能,从而不影响电池的能量密度。

[0035] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,在所述陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘结剂的含量为2~8重量份,更优选为4~6重量份。当将所述陶瓷层中各物质的含量控制在上述优选的范围内时,能够使得到的陶瓷隔膜具有更好的耐高温热收缩性能和透气性。

[0036] 根据本发明的聚合物复合膜,所述陶瓷颗粒的种类可以为本领域的常规选择,例如,可以选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 BaSO_4 、 BaO 、 TiO_2 、 CuO 、 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 LiAlO_2 、 ZrO_2 、 CNT 、 BN 、 SiC 、 Si_3N_4 、 WC 、 BC 、 AlN 、 Fe_2O_3 、 BaTiO_3 、 MoS_2 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 PbTiO_3 、 TiB_2 、 CaSiO_3 、分子筛、粘土、勃姆石和高岭土中的一种或几种。此外,所述陶瓷颗粒的平均粒径优选为200nm~800nm,更优选为300nm~600nm,这样既有利于避免形成陶瓷层所用浆液的凝聚,又更有利于陶瓷隔膜透气性的提高。

[0037] 根据本发明的聚合物复合膜,对陶瓷层中粘结剂的种类没有特别地限定,可以为现有的各种能够用于提高陶瓷隔膜强度的物质,例如,可以为聚丙烯酸酯(优选重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{g/mol}$)、聚偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物(优选重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{g/mol}$)、聚偏氟乙烯与三氯乙烯的共聚物(优选重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{g/mol}$)、聚丙烯腈(优选重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{g/mol}$)、聚乙烯基吡咯烷酮(优选重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 \text{g/mol}$)、聚酰亚胺(优选重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{g/mol}$)、聚乙烯醇(优选重均分子量 M_w 为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \text{g/mol}$)等中的至少一种,优选为聚丙烯酸酯,更优选为玻璃化转变温度满足-40℃至0℃的聚丙烯酸酯。玻璃化转变温度满足-40℃~0℃的聚丙烯酸酯具体可以为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯的均聚物及共聚物等中的至少一种。当采用玻璃化转变温度满足-40℃~0℃的聚丙烯酸酯作为粘结剂时,能够在不影响陶瓷隔膜的粘结强度的基础上,改善其加工性能,更具工业应用前景。此外,优选往上述聚丙烯酸酯粘结剂中引入交联性单体,例如,丙烯酸羟甲基和/或羟甲基丙烯酰胺,且将交联性单体的含量优选控制在8重量%以内,更优选控制在3~5重量%,这样可以使得该聚丙烯酸酯粘结剂发生轻度交联,从而改善陶瓷隔膜的耐水性并增加陶瓷层的粘结强度。

[0038] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,在所述陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,包括2~8重量份的粘结剂、0.3~1重量份的分散剂、0.5~1.8重量份的增稠剂、以及0~1.5重量份的表面处理剂,且所述分散剂的数均分子量在5万以下;优选地,在所述陶瓷层中,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述粘结剂的用量为4~6重量份,所述分散剂的用量为0.4~0.8重量份,所述增稠剂的用量为0.7~1.5重量份,所述表面处理剂的用量为0~1.5重量份,且所述分散剂的数均分子量为5000~20000g/mol。

[0039] 根据本发明的聚合物复合膜,对于陶瓷层中分散剂的种类没有特别地限定,可以为现有的各种有助于陶瓷层浆液中各物质分散的且数均分子量为5万以下、优选为聚丙烯酸盐、聚乙二醇醚、硅酸盐类、磷酸盐类和古尔胶中的至少一种,更优选为聚丙烯酸盐、脂肪族聚乙二醇醚、磷酸盐类中的至少一种。其中,所述聚丙烯酸盐例如可以为聚丙烯酸钾、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂等中的至少一种。所述脂肪族聚乙二醇醚例如可以为聚乙二醇叔辛

基苯基醚和/或聚乙二醇单月桂醚。所述磷酸盐类例如可以为三聚偏磷酸钠和/或六聚偏磷酸钠。

[0040] 根据本发明的聚合物复合膜,对于陶瓷层中增稠剂的种类没有特别地限定,优选为聚丙烯酸盐、聚丙烯酸盐共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素类衍生物和聚丙烯酰胺中的至少一种,更优选为聚丙烯酸盐、聚丙烯酸盐共聚物和纤维素类衍生物中的至少一种。其中,所述聚丙烯酸盐例如可以为聚丙烯酸钾、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸锂等中的至少一种。所述聚丙烯酸盐共聚物例如可以为丙烯酸与苯乙烯的共聚物、丙烯酸与丙烯酸乙酯的共聚物、丙烯酸与乙烯的共聚物等中的至少一种。所述纤维素类衍生物例如可以为羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素钾、羟乙基纤维素等中的至少一种。此外,所述增稠剂的1重量%水溶液的粘度为1500~7000mPa·s,这样既能够很好地分散于陶瓷层浆液中,又有利于涂覆的进行,更有利于面密度的提高。此外,虽然所述分散剂和增稠剂均可以为聚丙烯酸盐,但是作为增稠剂的聚丙烯酸盐的数均分子量要远远高于作为分散剂的聚丙烯酸盐的分子量,作为增稠剂的聚丙烯酸盐的数均分子量通常为30万~150万,而作为分散剂的聚丙烯酸盐的数均分子量为5万以下。

[0041] 根据本发明的聚合物复合膜,对于陶瓷层中表面处理剂的种类没有特别地限定,优选为3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷和/或3-缩水甘油基丙基三乙氧基硅烷,这样能够进一步改善陶瓷颗粒和粘结剂之间的相互作用,增强陶瓷隔膜的强度。

[0042] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,陶瓷隔膜中聚合物基膜的厚度为5~30 μm ,更优选为6~25 μm 。此外,所述陶瓷层的单面厚度优选为1~5 μm ,更优选为2~3.5 μm ,这样更有利于陶瓷隔膜耐高温热收缩性的改善以及透气性的提高。

[0043] 根据本发明的聚合物复合膜,优选情况下,陶瓷隔膜中所述陶瓷层可以形成在聚合物基膜的一侧表面上,也形成在所述聚合物基膜的两侧表面上。优选情况下,在所述聚合物基膜的两侧面上均形成所述陶瓷层。

[0044] 同时,在本发明中还提供了一种聚合物复合膜的制备方法,该制备方法包括如下步骤:S1、提供多孔基膜;S2、配制含有耐热高分子材料的纺丝溶液,并将所述纺丝溶液通过静电纺丝在所述多孔基膜的至少一侧表面上形成具有纤维网络结构的耐热层;所述耐热高分子材料为选自聚对苯二甲酰对苯二胺、聚间苯二甲酰间苯二胺、聚对苯甲酰胺、聚对苯撑苯并二噁唑、聚苯撑苯并双噻唑、聚苯并噻唑和聚苯并咪唑中的一种或者几种。

[0045] 与传统的采用涂覆方式形成的耐热层相比,本发明采用静电纺丝的方式形成的耐热层如有如下优势:(1)该耐热层具有纤维网络结构,其孔隙率高,且孔隙分布更为均匀,可高达90%以上,且孔隙率可在一定程度上进行调整,这样就不会阻碍锂离子迁移;(2)由耐热高分子材料形成的耐热层,在电解液中,不会分解和软化,能维持良好的高分子形态,能够充当多孔基膜(聚合物基膜或者陶瓷隔膜)的骨架,进而增加聚合物复合膜在高温下的机械性能。

[0046] 根据本发明的制备方法,优选情况下,所述纺丝溶液以其干重(不包括溶剂)为基准,含有80重量%的所述耐热高分子材料,优选含有90重量%以上的所述耐热高分子材料,更优选含有95重量%以上的所述耐热高分子材料,特别优选含有98重量%以上的所述耐热高分子材料。

[0047] 根据本发明的制备方法,优选情况下,所述耐热高分子材料包括聚对苯二甲酰对

苯二胺、聚间苯二甲酰间苯二胺和聚对苯甲酰胺中的一种或几种。

[0048] 根据本发明的制备方法,优选情况下,所述耐热高分子材料为聚间苯二甲酰间苯二胺,或者聚间苯二甲酰间苯二胺与其它耐热材料的混合物,所述其它耐热材料为选自对苯二甲酰对苯二胺,聚对苯甲酰胺,聚对苯撑苯并二噁唑,聚苯撑苯并双噁唑,聚苯并噁唑、聚苯并咪唑、共聚醚酮和聚苯唑等中的一种或者几种。

[0049] 根据本发明的制备方法,优选情况下,所述聚间苯二甲酰间苯二胺与其它耐热材料的重量比为1:(0.1~10),优选为1:(0.3~4)。

[0050] 根据本发明的制备方法,所述步骤S2中配制所述纺丝溶液的步骤包括:将所述耐热高分子溶于有机溶剂中形成所述纺丝溶液,所述有机溶剂为选自氮氮二甲基乙酰胺(DMAc)、氮甲基吡咯烷酮(NMP),氮氮二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯、六甲基磷酰胺和丙酮等溶剂中的一种或者几种。

[0051] 根据本发明的制备方法,优选情况下,所述步骤S2中配制所述纺丝溶液的步骤还包括:在所述有机溶剂中加入所述耐热高分子材料的促溶剂,所述促溶剂为选自无机盐类促溶剂、无机碱类促溶剂和有机盐类促溶剂中的一种或几种;同时,在形成所述耐热层的步骤之后,还可选的包括将所述耐热层浸渍在水中洗脱所述促溶剂的步骤。在上述制备方法中,通过加入促溶剂有利于耐热高分子的溶解和纺丝形貌的形成,而且通过部分助溶剂的添加还能够在耐热层中引入了一定量的锂离子,有利于电池中锂离子补充,提升电池的性能。

[0052] 根据本发明的制备方法,优选情况下,以所述耐热高分子材料的总重量为基准,所述促溶剂的用量为0.1~5重量%,优选0.1~3重量%,更优选0.1~2重量%,优选所述无机盐类促溶剂为选自氯化锂、氯化钙、六氟磷酸锂、氯化钠和氯化钾中的一种或多种;所述无机碱类促溶剂为选自氢氧化锂、氢氧化钾和氢氧化钠中的一种或多种;所述有机盐类促溶剂为选自双三氟磺酰亚胺锂和双三氟甲烷磺酰基咪唑中的一种或多种。在上述方法中,当所采用的促溶剂中含有氯离子或氢氧根离子时,通常需要进行耐热层浸渍洗脱的步骤。

[0053] 上述纺丝溶液用于在后续步骤中通过静电纺丝法制备耐热层。因此,纺丝溶液中,纺丝聚合物的浓度范围为可采用静电纺丝法进行纺丝的浓度范围。优选情况下,本发明中,所述步骤S2中,所述纺丝溶液中,纺丝聚合物的浓度为3~30wt%。更优选为8~20wt%。当纺丝聚合物的相对分子质量固定时,在其它条件一定的情况下,纺丝溶液的浓度是影响分子链在溶液中缠结的决定性因素。高分子溶液按照浓度大小及分子链形态的不同,可以分为高分子稀溶液、亚浓溶液、浓溶液三种。在稀溶液中,分子链相互分离,分布均一,随着溶液浓度的增加,分子链之间相互穿插交叠,发生缠结。稀溶液与亚浓溶液的分界浓度称为接触浓度,是指随着溶液浓度的增加,分子链发生接触,随后发生交叠的浓度。亚浓溶液与浓溶液的分界浓度称为缠结浓度,是指随着溶液浓度的进一步增加,分子链相互穿插,相互缠结的浓度。本发明中,当纺丝溶液浓度在上述范围内时,可有效的保证成丝性能。并且,随着纺丝溶液浓度的升高,高分子缠结度增加,成丝性更好。本发明中,当采用包含不同聚合物的纺丝溶液进行静电纺丝时,每个纺丝溶液的浓度各种独立的选自上述浓度范围。

[0054] 根据本发明的制备方法,制备耐热层的方法为静电纺丝法,所述静电纺丝法的基本原理为本领域技术人员公知,具体为在喷射装置和接受装置之间施加电压,从源自喷射装置的锥体端部的纺丝溶液形成射流,并在电场中被拉伸,最终在接受装置上形成纤维。其

中,所述接受装置包括滚筒(可旋转)或者接收板。所述静电纺丝法通常包括有针头纺丝法和无针头纺丝法,具体过程均为本领域技术人员所公知,在此不作赘述。

[0055] 当所述静电纺丝法为有针头纺丝法时,纺丝溶液的流速优选为0.3~5mL/h,更优选为0.6~2mL/h;纺丝温度优选为25~70℃,更优选为30~50℃;纺丝湿度优选为2%~60%,更优选为2%~50%;纺丝电压优选为5~25kV,更优选为8~20kV。当流速在上述优选范围内时,可保证获得合适的纤维直径,同时可有效避免堵塞针头,保证纺丝的顺利进行。尤其是在采用本发明提供的混合溶剂的前提下,控制流速在上述范围内可获得具有优异孔隙率和粘结性能的耐热层。当纺丝温度和湿度在上述范围内时,与前述的混合溶剂配合,保证纺丝获得的纤维顺利成丝后干燥,避免纤维出现粘连而导致孔隙率下降,并可避免耐热层的粘结性能下降。当电压在上述范围内时,可有效激发纺丝溶液形成射流,从而在电场中产生有效的拉伸作用,获得直径合适的纤维,保证形成的纤维的形态,利于提高耐热层的孔隙率和粘结性能。此外,所述接收装置优选为滚筒,且滚筒的转速优选为100~6000rpm,更优选为1000~2000rpm。当用于收集纤维的收集装置的表面的线速度过小时,由于快速运动的射流为混乱状态,此时形成的纤维会在收集装置表面呈无规则堆积的状态分布,得到的耐热层的机械强度较差。而当收集装置表面线速度达到一定程度后,形成的纤维会以圆周的方式紧紧地附着在收集装置表面上,纤维沉积方向相同,并且基本处于笔直状态,即产生笔直同向延伸的纤维束。另一方面,当收集装置表面线速度过大时,由于过快的接收速度会破坏纤维射流,无法得到连续纤维。通过对常规的静电纺丝工艺的不断试验,发明人发现,当收集装置的转速为100~6000rpm时,方可获得具有笔直同向延伸的纤维束。优选情况下,当收集装置的转速为1000~2000rpm时,获得的耐热层中,纤维的形态更好,更利于提高耐热层的机械强度。

[0056] 当所述静电纺丝法为无针头纺丝法时,纺丝的条件优选包括:温度为25~70℃,湿度为2%~60%,液池移动速度为0~2000mm/sec,基材移动速度0~20000mm/min(此时收集装置为板状,未转动)或者滚筒转速为100~6000rpm(此时收集装置为滚筒),正极电压(产生纤维的源头端的电压)为0~150kV,负极电压(收集装置的电压)为-50~0kV,电压差(源头端与收集装置之间的电压差)为10~100kV;更优选包括:温度为30~50℃,湿度为2%~50%,液池移动速度为100~400mm/sec,基材移动速度为1000~15000mm/min或者滚筒转速为1000~2000rpm,正极电压为10~40kV,负极电压为-30~0kV,电压差为20~60kV。

[0057] 本发明的发明人通过大量实验发现,在纺丝溶液中纺丝聚合物的浓度在前述优选范围的前提下,通过上述条件的静电纺丝工艺,可实现溶剂挥发速度与纤维形成速度的良好匹配,可获得形貌好,粘附性更高,耐热层中丝与丝之间粘附性更好的耐热层,并且其孔隙率可达到70%以上,优选为70~95%,最优选为75~95%。

[0058] 本发明对所述耐热层中纤维直径和厚度没有特别地限定,具体可以通过对具体工艺条件的控制进行更改,优选地,所述纤维平均直径为100~2000nm,所述耐热层的单面厚度为0.5~30μm;所述耐热层的面密度为0.2~15g/m²,更优选为3~6g/m²;所述耐热层的孔隙率为75~95%。

[0059] 根据本发明提供的聚合物复合膜的制备方法,上述静电纺丝所形成的耐热层可以复合在所述多孔基膜的一侧表面上,或者同时复合在所述多孔基膜的两侧表面上。优选情况下,步骤S2中,通过静电纺丝在所述多孔基膜的两个侧面上均形成所述耐热层,并选择性

进行热辊压并干燥后,然后再在多孔基膜另一侧复合形成耐热层,并选择性进行热辊压并干燥即可。

[0060] 根据本发明的制备方法,所述步骤S2中通过静电纺丝在多孔基膜上形成耐热层后,还包括可选择性地在50~120℃、0.5~15MPa下进行压膜处理,例如进行热辊压(热滚压条件为:温度为50~60℃,压力为1~15MPa),然后在50℃下鼓风干燥24h。通过在静电纺丝形成耐热层后对复合隔膜进行一定温度下和压力下进行加压处理。可以使复合隔膜最后厚度减少,且使纺丝层与隔膜或者陶瓷隔膜间更加紧密牢固。

[0061] 根据本发明的制备方法,所述步骤S1中多孔基膜为陶瓷隔膜,所述陶瓷隔膜包括聚合物基膜和位于所述聚合物基膜至少一侧表面上的陶瓷层;所述步骤S2中耐热层形成在所述陶瓷隔膜中陶瓷层的表面上。根据本发明,通过采用陶瓷隔膜,利用陶瓷隔膜的陶瓷层中含有无机颗粒层的特点,使得耐热层可以更牢固的粘结在陶瓷层的表面,一方面可有效提高制备得到的聚合物复合膜的剥离强度,另一方面,该无机颗粒层位于隔膜与耐热层之间,可赋予聚合物复合膜整体优异的抗热收缩性能。

[0062] 根据本发明的制备方法,所述步骤S1中陶瓷隔膜的制备方法包括:S11、提供聚合物基膜;S12、将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照重量比100:(2~8):(0.3~1):(0.5~1.8)的比例搅拌混合得到陶瓷层浆料,并将所述陶瓷层浆液涂覆于所述聚合物基膜的至少一侧表面上,烘干得到陶瓷层(优选在该聚合物基膜的两侧表面上均形成陶瓷层);其中所述分散剂的数均分子量为5万以下。

[0063] 根据本发明的制备方法,综合考虑陶瓷层浆液中各原料的分散性和陶瓷层浆液的稳定性,优选所述步骤S12中,将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂在3000~10000rpm,更优选3000~9000rpm,特别优选为3000~8000转/min。当将形成陶瓷层浆液的各物质置于上述优选转速下进行混合,更有利于陶瓷隔膜面密度的提高。

[0064] 根据本发明的制备方法,优选将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照上述重量比例混合,当所述分散剂的用量低于0.3重量份和/或增稠剂的用量低于0.5重量份时,可能会导致陶瓷浆液分散性不足,难以形成较高密堆积从而获得本发明的 $1.8\text{mg}/\text{cm}^2 < \rho \leq 2.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度;当所述分散剂的用量高于1重量份和/或增稠剂的用量高于1.8重量份时,可能会影响隔膜的透气性从而影响电池输出特性。当所述粘结剂的用量低于2重量份时,可能会导致粘结强度不足;当所述粘结剂的用量高于8重量份时,可能会影响陶瓷隔膜的透气性。当所述分散剂的数均分子量高于5万可能会影响陶瓷浆液分散效果,降低面密度。当上述搅拌转速低于3000rpm时,浆料分散不足,可能会形成较高的密堆积以获得 $1.8\text{mg}/\text{cm}^2 < \rho \leq 2.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度;而当上述搅拌转速高于10000rpm时,可能会破坏陶瓷层浆液的稳定性。

[0065] 根据本发明的制备方法,所述聚合物基膜的厚度通常可以为5~30 μm ,优选为6~25 μm 。所述聚合物基膜的材质已经在上文中有所描述,在此不作赘述。此外,所述陶瓷层浆料的用量优选使得到的陶瓷层的单面厚度为1~5 μm ,更优选为2~3.5 μm ,这样更有利于陶瓷隔膜耐高温热收缩性的改善以及透气性的提高。所述陶瓷层浆料中的陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂种类和性质以及聚合物基膜的材质已经在上文中有所描述,在此不作赘述。

[0066] 更优选地,所述步骤S12中,将陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照重量比100:

(4~6):(0.4~0.8):(0.7~15)的比例搅拌混合。将所述陶瓷层浆液中各物质的用量控制在上述优选的范围内时,能够使得到的陶瓷隔膜具有更高的面密度以及更好的耐高温热收缩性能。

[0067] 此外,根据本发明聚合物复合膜的制备方法,优选情况下,所述步骤S12中混合得到的陶瓷层浆液中还可以含有表面处理剂,所述表面处理剂为3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷和/或3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷,这样能够进一步改善陶瓷颗粒和粘结剂之间的相互作用,增强陶瓷隔膜的强度。此外,相对于100重量份的所述陶瓷颗粒,所述表面处理剂的用量优选为1.5重量份以下,更优选为0.5~1.2重量份,这样更有利于陶瓷隔膜透气性的提高。

[0068] 此外,所述陶瓷层浆液中还可以含有十二烷基苯磺酸钠等表面活性剂等,这些表面活性剂的用量均可以为本领域的常规选择,对此本领域技术人员均能知悉,在此不作赘述。

[0069] 根据本发明的制备方法,优选情况下,所述步骤S12包括将陶瓷颗粒、分散剂和增稠剂在3000~10000rpm的转速下高速搅拌0.5~3小时,再加入表面处理剂并继续搅拌0.5~3小时,然后加入粘结剂并在3000~4000rpm的转速下搅拌0.5~2小时,接着将得到的浆料涂覆于聚合物基膜的至少一侧表面上,然后烘干以在所述聚合物基膜的至少一侧表面上形成陶瓷层;其中陶瓷颗粒、粘结剂、分散剂和增稠剂按照重量比100:(2~8):(0.3~1):(0.5~1.8)的比例投料,且所述分散剂的数均分子量为5万以下。其中,所述烘干的温度为50~80℃。更优选地所述步骤S12中在所述聚合物基膜的两个表面上均形成所述陶瓷层。

[0070] 此外,本发明还提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池包括正极片、负极片、电解液和电池隔膜,其中,所述电池隔膜为本发明上述聚合物复合膜。

[0071] 所述电解液为本领域技术人员公知,其通常由电解液锂盐和有机溶剂组成。其中,电解液锂盐采用可离解的锂盐,例如,可以选自六氟磷酸锂(LiPF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)、四氟硼酸锂(LiBF₄)等中的至少一种,有机溶剂可以选自碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等中的至少一种。优选地,所述电解液中电解液锂盐的浓度为0.8~1.5mol/L。

[0072] 所述正极片是由用于锂离子电池的正极材料、导电剂和粘结剂调成浆料涂布于铝箔上制成。所用的正极材料包括任意可用于锂离子电池的正极材料,例如,氧化钴锂(LiCoO₂)、氧化镍锂(LiNiO₂)、氧化锰锂(LiMn₂O₄)、磷酸亚铁锂(LiFePO₄)等中的至少一种。

[0073] 所述负极片是由用于锂离子电池的负极材料、导电剂和粘结剂调成浆料涂布于铜箔上制成。所用负极材料包括任意可用于锂离子电池的负极材料,例如,石墨、软碳、硬碳等中的至少一种。

[0074] 本发明提供的锂离子电池的主要改进之处在于采用了一种新的聚合物复合膜作为电池隔膜使用,而正极片、负极片、聚合物复合膜和电解液的排布方式(连接方式)可以与现有技术相同,对此本领域技术人员均能知悉,在此不作赘述。

[0075] 本发明提供的锂离子电池具有循环性能好、使用寿命长、倍率充放电性能好、高温性能好的优点。

[0076] 本发明提供的锂离子电池的制备方法包括正极片、电池隔膜和负极片依次层叠或卷绕成极芯,然后往所述极芯中注入电解液并封口,其中,所述电池隔膜为上述聚合物复合

膜。其中,所述正极片、负极片和电解液的材质或组成已经在上文中有所描述,在此不作赘述。

[0077] 以下将通过具体实施例对本发明进行详细描述。

[0078] 在如下实施例和对比例中所涉及的性能参数的测试方法如下:

[0079] (1) 陶瓷层的面密度测试:取 $10\text{cm}^2 \times 10\text{cm}^2$ 陶瓷隔膜(单侧形成陶瓷层、且未形成耐热层)和PE基膜,称其重量分别为 m_1 (mg) 和 m_2 (mg),测其膜厚分别为 d_1 (μm) 和 d_2 (μm),陶瓷层在单位厚度下的面密度 $= (m_1 - m_2) \times \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} / [10 \times 10 \times (d_1 - d_2) \times 10^{-4} \times \rho]$,其中, $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为三氧化二铝的真密度, ρ 为所用陶瓷颗粒的真密度;

[0080] (2) 陶瓷层透气性(格利值)测试:将陶瓷隔膜剪切为面积 6.45cm^2 的陶瓷隔膜样品,利用格利值测试仪GURLEY-4110,压力(水柱高)12.39cm,测定100ml气体(空气)透过前述陶瓷隔膜样品所需要的时间(s/100ml),其数值越小,表明透气性越好。

[0081] (3) 陶瓷层剥离强度的测试:分别按照如下实施例和对比例各自的工艺制备仅包括单面陶瓷层且不包括耐热层和粘结层的陶瓷隔膜,并从中裁取 $40\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的样品,用胶带把陶瓷隔膜两面分别固定在固定夹具和活动夹具上, 180°C 反向拉伸使陶瓷层和基材膜剥离,所需的拉力越大,则陶瓷隔膜的剥离强度就越高,说明粘结强度也就越高。

[0082] (4) 陶瓷隔膜的热稳定性测试:从陶瓷隔膜中裁取 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的陶瓷隔膜试样,分别放置于 120°C 和 160°C 烘箱中烘烤1小时,对比烘烤前后的面积变化,取面积的变化值与原面积的比值(收缩率)衡量陶瓷隔膜的热稳定性,不超过5%为A,大于5%为B。

[0083] (5) 耐热层孔隙率测试:裁取 $6\text{cm} \times 6\text{cm}$ 的耐热层样品,称重,然后将耐热层样品浸泡在正丁醇中,待吸附平衡之后测样品重量,孔隙率 $= 1 - (\text{吸附后质量} - \text{吸附前质量}) / \text{吸附前质量} \times 100\%$ 。

[0084] (6) 机械强度测试:采用深圳君瑞的万能试验机(均校准过),测试下述各实施例中所制备的聚合物复合膜的拉伸和穿刺性能;

[0085] (7) 热收缩率测试:将如上实施例所制备聚合物复合膜裁取 $6\text{cm} \times 6\text{cm}$ 的方片,置于烘箱中,分别在 120°C 、 140°C 、 160°C 、 180°C 中烘烤1h,测量方片的长宽。热收缩率的计算公式为:热收缩率 $= (1 - \text{热收缩之后样品的长度} / 6) \times 100\%$ 。

[0086] (8) 离子电导率的测试:采用交流阻抗测试,将各实施例和对比例中所制备的聚合物复合膜分别裁成直径为17mm的圆片进行测试,测试方法参见前述粘结层的离子电导率的测试。

[0087] 实施例1(制备PE基膜-耐热层的两层聚合物复合膜)

[0088] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0089] (1) 在PE基膜上形成耐热层:

[0090] 将聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)(商购自烟台泰和新材料股份有限公司,下同)与重量为PMIA重量的0.4重量%的氯化锂(商购自阿拉丁试剂公司,分析纯,下同)加入到N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)(商购自阿拉丁试剂公司,下同)中,在 70°C 的水浴下磁力搅拌使之充分溶解,形成聚合物(前述PMIA)浓度为15wt%的纺丝溶液。

[0091] 将 $11\mu\text{m}$ 的PE基膜(购自日本SK公司,牌号为BD1201,下同)的一侧表面上包裹在滚筒上(收集装置),在该PE基膜的表面上以有针头静电纺丝法对上述纺丝溶液进行静电纺丝。调节静电纺丝参数如下:接收距离为12cm,温度为 25°C ,湿度为20%,针头内径为

0.46mm, 针头移动速度为6.6mm/sec, 电压为10kV, 流速为0.3mL/h, 滚筒转速为2000rpm。

[0092] 静电纺丝结束后, 将前述PE基膜取下, 在10MPa压力下模压5min, 然后在50℃下鼓风干燥24h, 得到形成具有纤维网络结构的耐热层(厚度为3μm, 孔隙率为85%)的聚合物复合膜, 将所述聚合物复合膜在水中浸渍5min, 然后取出在烘箱(80℃)中烘烤1h, 得到聚合物复合膜F1。

[0093] (2) 聚合物复合膜结构与性能表征:

[0094] 如图1和图2所示, 如图1和图2为聚合物复合膜F1在不同放大倍数下的SEM图, 由图1和图2可以看出耐热层由许多粗细比较接近的纤维组成, 而且形成的耐热层中含有大量的空隙, 并且空隙分布均匀, 还能明显的看到耐热层下面的陶瓷层。同时可以看出纤维之间形成了一种网络结构。

[0095] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径, 记录数据, 最终计算得到的平均纤维直径为175nm, 由重量法计算得到耐热层的面密度为1.23g/m²。采用能谱仪(EDS)检测, 该耐热层中99.8重量%为PMIA, 其余为促溶剂残余物。

[0096] 经测试, 该聚合物复合膜F1的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为147MPa和149MPa, 针刺强度为0.53kgf, 离子电导率为7.9mS/cm。此外, 将该聚合物复合膜F1分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h, 横向热收缩率分别为:0.00%、1.50%、2.20%、5.00%, 纵向热收缩率分别为:0.00%、1.30%、3.50%、5.80%。

[0097] 实施例2(制备耐热层-PE基膜-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0098] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0099] (1) 形成耐热层: 采用实施例1中方法先在PE基膜的一侧形成第一耐热层(厚度为1.5μm, 孔隙率为79%), 再在PE基膜的另一侧形成第二耐热层(厚度为1.5μm, 孔隙率为79%), 经浸渍干燥处理后得到聚合物复合膜F2。采用能谱仪(EDS)检测, 该耐热层中99.5重量%为PMIA, 其余为促溶剂残余物。

[0100] 经测试, 该聚合物复合膜F2的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为146MPa和148MPa, 针刺强度为0.53kgf, 离子电导率为7.9mS/cm。此外, 将该聚合物复合膜F2分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h, 横向热收缩率分别为:0.00%、1.45%、2.00%、4.80%, 纵向热收缩率分别为:0.00%、1.25%、3.30%、5.5%。

[0101] 对比例1(PE基膜)

[0102] 该对比例用于对比说明本发明提供的聚合物复合膜的有益效果。

[0103] (1) 以商购自日本SK公司, 牌号为BD1201的PE膜作为对比样, 记为DF1(厚度为11μm, 孔隙率为45%)。

[0104] (2) 经测试, 该PE膜的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为150MPa和152MPa, 针刺强度为0.501kgf, 离子电导率为7.9mS/cm。此外, 将该PE膜分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h, 横向热收缩率分别为:70.5%、95%、95%、95%(收缩率在95%以上已经熔为一团), 纵向热收缩率分别为:75.8%、96%、96%、96%(收缩率在95%以上已经熔为一团)。

[0105] 对比例2(制备PE基膜-耐热层两层结构的聚合物复合膜)

[0106] 该对比例用于对比说明本发明提供的聚合物复合膜的有益效果。

[0107] (1) 在PE基膜上形成耐热层: 参照实施例1, 区别在于, 其中纺丝溶液是通过将聚醚酰亚胺(商购自沙伯基础创新塑料(上海)有限公司, 熔点为370-410℃, 下同)加入至NMP溶

液中,在70℃的水浴下磁力搅拌使之充分溶解形成浓度为30wt%的纺丝溶液,并进一步通过静电纺丝得到形成有耐热层的聚合物复合膜DF2(耐热层的厚度为3 μ m,孔隙率为82%)。

[0108] (2) 聚合物复合膜结构与性能表征:

[0109] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为189nm,由重量法计算得到耐热层的面密度为1.22g/m²,得到的纤维层中纤维丝与纤维丝之间很容易分离或者脱落,难以应用。经测试,该聚合物复合膜DF2的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为137MPa和145MPa,针刺强度为0.52kgf,离子电导率为7.9mS/cm。此外,将该聚合物复合膜DF2,分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:1.05%、3.31%、7.92%、9.82%,纵向热收缩率分别为:0.85%、3.18%、11.6%、11.6%。

[0110] 对比例3(涂覆层-制备PE基膜-涂覆层的三层聚合物复合膜)

[0111] (1) 在室温下,取7重量份聚间苯二甲酰间苯二胺(杜邦, Nomex)用100重量份N,N-二甲基乙酰胺与5重量份氯化锂的混合溶液在搅拌条件下充分溶解后,在室温下往所得溶液中缓慢加入水至溶液刚出现浑浊,得到悬浊液,将所得悬浊液继续搅拌熟化12h。称量出50重量份平均粒径为0.012 μ m的二氧化硅,按二氧化硅重量的5%往熟化后的聚间苯二甲酰间苯二胺悬浊液中加入磷酸三乙酯。搅拌分散均匀后,往所得分散体中加入称量好的50重量份的二氧化硅,同时加入15重量份的熔点为85℃的微粉聚乙烯蜡,用球磨机球磨分散,形成固含量为25重量%的稳定悬浊液,即为涂覆液。

[0112] 将11 μ m的PE基膜(购自日本SK公司,牌号为BD1201,下同)浸入所得涂覆液中,两面各用线棒涂布器控制湿涂层的厚度各自为1.5 μ m,烘干后得到双面每面涂布有1.5 μ m厚的有机/无机复合隔膜(孔隙率为38%),得到聚合物复合膜DF3。

[0113] 经测试,该聚合物复合膜DF3的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为132MPa和134MPa,针刺强度为0.53kgf,离子电导率为5.3mS/cm。此外,将该聚合物复合膜DF3分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0.0%、2.89%、5.20%、8.90%,纵向热收缩率分别为:0.0%、3.21%、5.68%、9.16%。

[0114] 实施例3(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0115] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0116] (1) 制备陶瓷隔膜:

[0117] 将2kg三氧化二铝(平均粒径为400nm)、0.01kg聚丙烯酸钠(数均分子量为9000,购自广州市缘昌贸易有限公司)、0.024kg羧甲基纤维素钠(1重量%水溶液粘度为2500-3000mPaS,购自新乡市和略利达电源材料有限公司,牌号为BTT-3000)与水混合均匀,使得得到三氧化二铝的固含量为30重量%的混合物,将该混合物在6000rpm下搅拌1.5小时,之后加入0.02kg的3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷继续搅拌1.5小时,然后加入0.1kg聚丙烯酸酯粘结剂(交联单体为N-羟甲基丙烯酰胺且其含量为4重量%,玻璃化转变温度为-20℃),并在3000rpm下搅拌1.5小时,接着加入0.08kg十二烷基苯磺酸钠,之后在3000rpm下搅拌0.5小时,得到形成陶瓷层浆液。

[0118] 将上述陶瓷层浆液涂覆在11 μ m厚的PE基膜(购自日本SK公司,牌号为BD1201,下同)的一侧表面上,烘干以在基膜的一侧表面上得到厚度为3 μ m的陶瓷层,得到产品陶瓷隔膜C1,经检测所述陶瓷隔膜C1的陶瓷层在1 μ m厚度下的面密度为2.11mg/cm²,透气性为

202s/100ml,剥离强度为5.4N,120℃下的热稳定性均为A,160℃下的热稳定性均为A。

[0119] (2) 制备耐热层:参照实施例1,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C1代替多孔隔膜PE,并在所述隔膜陶瓷C1中陶瓷层的表面上应用实施例1中方法制备耐热层,制备形成有耐热层(厚度为3 μ m,孔隙率为79%)的聚合物复合膜F3。

[0120] (3) 聚合物复合膜结构与性能表征:

[0121] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为190nm,由重量法计算得到耐热层的面密度为1.23g/m²;采用能谱仪(EDS)检测,该耐热层中99.8重量%为PMIA,其余为促溶剂残余物。

[0122] 经测试,该聚合物复合膜F3的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为116MPa和122MPa,针刺强度为0.543kgf,离子电导率为7.6mS/cm。该聚合物复合膜F3在160℃下烘烤1h后的均布线荷载(单位宽度上承受的载荷)为0.18N/mm。此外,将该聚合物复合膜F3分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0.00%、0.50%、1.50%、4.00%,纵向热收缩率分别为:0.00%、1.10%、2.80%、5.00%。

[0123] 对比例4(制备PE基膜-陶瓷层的两层聚合物复合膜)

[0124] 该对比例用于对比说明本发明提供的聚合物复合膜的有益效果。

[0125] (1) 制备陶瓷隔膜的方法:同实施例3中(1)制备陶瓷隔膜的方法,所得的陶瓷隔膜记为聚合物复合膜DF4(即实施例3中所得到的陶瓷隔膜C1)。

[0126] (2) 聚合物复合膜结构与性能表征:

[0127] 经测试,该聚合物复合膜DF4的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为132MPa和145MPa,针刺强度为0.512kgf,离子电导率为7.8mS/cm。该聚合物复合膜F3在160℃下烘烤1h后的均布线荷载(单位宽度上承受的载荷)为0.05N/mm。此外,将该聚合物复合膜DF4分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0.3%、1%、6.5%、86%,纵向热收缩率分别为:0.5%、1.5%、5.5%、82.2%。

[0128] 实施例4(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0129] 该实施例用于说明本发明提供的陶瓷隔膜及其制备方法。

[0130] (1) 制备陶瓷隔膜的方法:同实施例3,得到陶瓷隔膜C1;

[0131] (2) 形成耐热层:参照实施例3,区别在于,形成纺丝溶液的步骤包括:将聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)、聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)(商购自瑞彦公司的Zylon)和氯化钙(商购自阿拉丁试剂公司)加入到N-甲基吡咯烷酮(NMP)(商购自阿拉丁试剂公司)中,其中PMIA和PBO的重量比为1:1,氯化钙的重量为PMIA和PBO总重量的1%;将混合物在75℃的水浴下磁力搅拌使之充分溶解,形成聚合物(前述PMIA+PBO)浓度为15wt%的纺丝溶液,经静电纺丝、浸渍、干燥处理得到形成有耐热层(厚度为3 μ m,孔隙率为85.2%)的聚合物复合膜记为F4。

[0132] (3) 聚合物复合膜结构与性能表征:

[0133] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为188nm,由重量法计算得到耐热层的面密度为1.25g/m²。采用能谱仪(EDS)检测,该耐热层中99.7重量%为PMIA和PBO,且PMIA和PBO的重量比为1:1,其余为促溶剂残余物。经测试,该聚合物复合膜F4的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为118MPa和123MPa,针刺强度为0.54kgf,离子电导率为7.5mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F4分别在120℃、140

℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.3%、1.3%、3.80%,纵向热收缩率分别为:0%、0.7%、2.5%、4.90%。

[0134] 实施例5(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0135] 该实施例用于说明本发明提供的陶瓷隔膜及其制备方法。

[0136] (1) 制备陶瓷隔膜:同实施例3,得到陶瓷隔膜C1;

[0137] (2) 形成耐热层:参照实施例3,区别在于,形成纺丝溶液的步骤包括:将聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)、聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)(商购自烟台泰和新材料股份有限公司,下同)和氯化锂加入到N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,其中PMIA和PPTA的重量比为1:0.25,氯化锂的重量为PMIA和PPTA总重量的2%;将混合物在75℃的水浴下磁力搅拌使之充分溶解,形成聚合物(前述PMIA+PPTA)浓度为20wt%的纺丝溶液,经静电纺丝、浸渍、干燥处理得到形成有耐热层(厚度为3μm,孔隙率为83%)的聚合物复合膜记为F5。

[0138] (3) 聚合物复合膜结构与性能表征:

[0139] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为188nm,由重量法计算得到耐热层的面密度为1.25g/m²;采用能谱仪(EDS)检测,该耐热层中99.5重量%为PMIA和PPTA,且PMIA和PPTA的重量比为1:0.25,其余为促进剂残余物。

[0140] 经测试,该聚合物复合膜F5的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为115MPa和122MPa,针刺强度为0.52kgf,离子电导率为7.5mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F5分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0.00%、0.40%、1.40%、3.85%,纵向热收缩率分别为:0.00%、0.90%、2.60%、4.90%。

[0141] 实施例6(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0142] 该实施例用于说明本发明提供的陶瓷隔膜及其制备方法。

[0143] (1) 制备陶瓷隔膜:同实施例3,得到陶瓷隔膜C1;

[0144] (2) 形成耐热层:参照实施例4,区别在于,所配制的纺丝溶液中PMIA和PBO的重量比为1:4,经静电纺丝、浸渍、干燥处理得到形成有耐热层(厚度为3μm,孔隙率为83%)的聚合物复合膜记为F6。

[0145] (3) 聚合物复合膜结构与性能表征:

[0146] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为188nm,由重量法计算得到耐热层的面密度为1.25g/m²。采用能谱仪(EDS)检测,该耐热层中99.5重量%为PMIA和PBO,且PMIA和PBO的重量比为1:4,其余为促进剂残余物。

[0147] 经测试,该聚合物复合膜F6的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为117MPa和124MPa,针刺强度为0.54kgf,离子电导率为7.2mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F6分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.3%、1.3%、3.6%,纵向热收缩率分别为:0%、0.6%、2.5%、4.3%。

[0148] 实施例7(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0149] 该实施例用于说明本发明提供的陶瓷隔膜及其制备方法。

[0150] (1) 制备陶瓷隔膜:同实施例3,得到陶瓷隔膜C1;

[0151] (2) 形成耐热层:参照实施例4,区别在于,所配制的纺丝溶液中PMIA和PBO的重量

比为1:0.1,经静电纺丝、浸渍、干燥处理得到形成有耐热层(厚度为3 μm ,孔隙率为83%)的聚合物复合膜记为F7。

[0152] (3) 聚合物复合膜结构与性能表征:

[0153] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为188nm,由重量法计算得到耐热层的面密度为1.25g/m²。采用能谱仪(EDS)检测,该耐热层中99.5重量%为PMIA和PBO,且PMIA和PBO的重量比为1:0.1,其余为促进剂残余物。

[0154] 经测试,该聚合物复合膜F7的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为113MPa和119MPa,针刺强度为0.53kgf,离子电导率为7.5mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F7分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.5%、1.5%、4.4%,纵向热收缩率分别为:0%、1.0%、2.5%、5.1%。

[0155] 实施例8(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0156] 该实施例用于说明本发明提供的陶瓷隔膜及其制备方法。

[0157] (1) 制备陶瓷隔膜:同实施例3,得到陶瓷隔膜C1;

[0158] (2) 形成耐热层:参照实施例3,区别在于,采用聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)(商购自烟台泰和公司的泰普隆)代替聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)配制所述纺丝溶液,并以该纺丝溶液经静电纺丝制备耐热层,在浸渍、干燥后得到聚合物复合膜记为F8。

[0159] (3) 聚合物复合膜结构与性能表征:

[0160] 用TEM Macrography软件测量SEM图中纤维的直径,记录数据,最终计算得到的平均纤维直径为188nm,由重量法计算得到耐热层的面密度为1.25g/m²。

[0161] 经测试,该聚合物复合膜F8的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为117MPa和122MPa,针刺强度为0.54kgf,离子电导率为7.6mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F8分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.3%、1.3%、4.1%,纵向热收缩率分别为:0%、0.7%、2.0%、4.4%。

[0162] 实施例9(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0163] 该实施例用于说明本发明提供的陶瓷隔膜及其制备方法。

[0164] (1) 制备陶瓷隔膜:

[0165] 将2kg勃姆石(平均粒径为300nm)、0.016kg聚丙烯酸钠(数均分子量为9000,购自广州市缘昌贸易有限公司)、0.014kg羧甲基纳米纤维素钠(1重量%水溶液粘度为2500-3000mPaS,购自新乡市和略利达电源材料有限公司,牌号为BTT-3000)和水混合均匀,使得到勃姆石的固含量为50重量%的混合物,将该混合物在8000rpm下搅拌1.5小时,之后加入0.01kg的3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷继续搅拌1.5小时,然后加入0.12kg聚丙烯酸酯粘结剂(交联单体为N-羟甲基丙烯酰胺且其含量为3重量%,玻璃化转变温度为-40℃),并在3000rpm下搅拌1.5小时,接着加入0.08kg十二烷基苯磺酸钠,并在3000rpm下搅拌1.5小时,得到形成陶瓷层浆液。

[0166] 将上述陶瓷层浆液涂覆在11 μm 厚的PE基膜的一侧表面上,烘干以在基膜的一侧表面上得到厚度为2 μm 的陶瓷层,得到产品陶瓷隔膜C2,经检测,所述陶瓷隔膜C2的陶瓷层在1 μm 厚度下的面密度为2.02mg/cm²,透气性为198s/100ml,剥离强度为5.6N,120℃下的热稳定性为A,160℃下的热稳定性为A。

[0167] (2) 形成耐热层:参照实施例3,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C2代替陶瓷隔膜C1,得到形成有耐热层(厚度为3 μm ,孔隙率为79%)的聚合物复合膜记为F9。

[0168] (3) 聚合物复合膜的性能表征:

[0169] 经测试,该聚合物复合膜F9的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为120MPa和123MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为7.6mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F9分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0.00%、0.52%、1.53%、4.15%,纵向热收缩率分别为:0.00%、1.12%、2.85%、5.20%。

[0170] 实施例10(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0171] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0172] (1) 制备陶瓷隔膜:

[0173] 将2kg二氧化钛(平均粒径为500nm)、0.008kg聚丙烯酸钠(数均分子量为9000,购自广州市缘昌贸易有限公司)、0.03kg羧甲基纳米纤维素钠(1重量%水溶液粘度为2500-3000mPaS,购自新乡市和略利达电源材料有限公司,牌号为BTT-3000)和水混合均匀,使得得到二氧化钛的固含量为25重量%的混合物,将该混合物在4000rpm下搅拌1.5小时,之后加入0.024kg的3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷继续搅拌1.5小时,然后加入0.08kg聚丙烯酸酯粘结剂(交联单体丙烯酸羟甲酯且其含量为5重量%,玻璃化转变温度为0℃),并在3000rpm下搅拌1.5小时,接着加入0.08kg十二烷基苯磺酸钠,并在3000rpm下搅拌1.5小时,得到形成陶瓷层浆液。

[0174] 将上述陶瓷层浆液涂覆在11 μm 厚的PE基膜的一侧表面上,烘干以在基膜的一侧表面上得到厚度均为3.5 μm 的陶瓷层,得到产品陶瓷隔膜C3,经检测所述陶瓷隔膜C3的陶瓷层在1 μm 厚度下的面密度为2.05mg/cm²,透气性为200s/100ml,剥离强度为5.7N,120℃下的热稳定性为A,160℃下的热稳定性为A。

[0175] (2) 形成耐热层:参照实施例3,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C3代替陶瓷隔膜C1,所得形成有耐热层(厚度为3 μm ,孔隙率为81.5%)的聚合物复合膜记为F10。

[0176] (3) 聚合物复合膜的性能表征:

[0177] 经测试,该聚合物复合膜F10的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为114MPa和120MPa,针刺强度为0.543kgf,离子电导率为7.5mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F10分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.50%、1.52%、4.12%,纵向热收缩率分别为:0%、1.11%、2.82%、5.15%。

[0178] 实施例11(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0179] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0180] (1) 制备陶瓷隔膜:参照实施例3,区别在于,制备陶瓷层浆液时聚丙烯酸酯粘结剂的用量为0.06kg,且聚丙烯酸酯粘结剂中交联单体的含量为7重量%,得到陶瓷隔膜C4,经检测所述陶瓷隔膜C4的陶瓷层的面密度为1.95mg/cm²,透气性为208s/100ml,剥离强度为4.3N,120℃下的热稳定性均为A,160℃下的热稳定性均为A。

[0181] (2) 形成耐热层:参照实施例1,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C4代替陶瓷隔膜C1,得到形成有耐热层的聚合物复合膜F11。

[0182] (3) 聚合物复合膜的性能表征:

[0183] 经测试,该聚合物复合膜F11的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为117MPa和

122MPa,针刺强度为0.542kgf,离子电导率为7.4mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F11分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.53%、1.68%、4.25%,纵向热收缩率分别为:0%、1.15%、2.96%、5.32%。

[0184] 实施例12(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0185] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0186] (1) 制备陶瓷隔膜:参照实施例3,区别在于,制备陶瓷层浆液时聚丙烯酸酯粘结剂的用量为0.12kg,聚丙烯酸酯粘结剂中交联单体的含量为5重量%,且不加3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷,得到陶瓷隔膜C5,经检测所述陶瓷隔膜C5的陶瓷层的面密度为1.91mg/cm²,透气性为212s/100ml,剥离强度为4.5N,120℃下的热稳定性均为A,160℃下的热稳定性均为A。

[0187] (2) 形成耐热层:参照实施例1,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C5代替多孔隔膜PE,得到形成有耐热层的聚合物复合膜F12。

[0188] (3) 聚合物复合膜的性能表征:

[0189] 经测试,该聚合物复合膜F12的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为116MPa和123MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为7.4mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F12分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.55%、1.86%、4.35%,纵向热收缩率分别为:0%、1.26%、3.23%、5.42%。

[0190] 实施例13(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0191] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0192] (1) 制备陶瓷隔膜:参照实施例3,区别在于,制备陶瓷层浆液时聚丙烯酸酯粘结剂的用量为0.08kg,且聚丙烯酸酯粘结剂中交联单体的含量为2重量%,得到陶瓷隔膜C6,经检测所述陶瓷隔膜C6的陶瓷层的面密度为2mg/cm²,透气性为207s/100ml,剥离强度为4.6N,120℃下的热稳定性均为A,160℃下的热稳定性均为A。

[0193] (2) 形成耐热层:参照实施例3,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C6代替陶瓷隔膜C1,得到形成有耐热层的聚合物复合膜F13。

[0194] (3) 聚合物复合膜的性能表征:

[0195] 经测试,该聚合物复合膜F13的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为115MPa和125MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为7.2mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F13分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.62%、1.92%、4.42%,纵向热收缩率分别为:0%、1.06%、3.13%、5.36%。

[0196] 实施例14(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层的三层聚合物复合膜)

[0197] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0198] (1) 制备陶瓷隔膜:参照实施例3,区别在于,三氧化二铝的平均粒径为700nm,得到陶瓷隔膜C7,经检测所述陶瓷隔膜C7的陶瓷层的面密度为2.11mg/cm²,透气性为205s/100ml,剥离强度为4.7N,120℃下的热稳定性均为A,160℃下的热稳定性均为A。

[0199] (2) 形成耐热层:参照实施例3,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C7代替陶瓷隔膜C1,得到形成有耐热层的聚合物复合膜F14。

[0200] (3) 聚合物复合膜的性能表征:

[0201] 经测试,该聚合物复合膜F14的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为116MPa和

122MPa,针刺强度为0.542kgf,离子电导率为7.1mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F14分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.48%、1.50%、4.02%,纵向热收缩率分别为:0%、1.05%、2.76%、5.02%。

[0202] 实施例15(制备PE基膜-陶瓷层-耐热层三层结构的聚合物复合膜)

[0203] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0204] (1) 制备陶瓷隔膜:参照实施例3,区别在于,三氧化二铝的平均粒径为250nm,得到陶瓷隔膜C8,经检测所述陶瓷隔膜C8的陶瓷层的面密度为1.91mg/cm²,透气性为208s/100ml,剥离强度为4.8N,120℃下的热稳定性均为A,160℃下的热稳定性均为A。

[0205] (2) 形成耐热层:参照实施例3,区别在于,采用前述制备的陶瓷隔膜C8代替陶瓷隔膜C1得到形成有耐热层的聚合物复合膜F15。

[0206] (3) 聚合物复合膜的性能表征:

[0207] 经测试,该聚合物复合膜F15的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为117MPa和126MPa,针刺强度为0.544kgf,离子电导率为6.9mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F15分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.52%、1.58%、4.20%,纵向热收缩率分别为:0%、1.12%、2.86%、5.08%。

[0208] 实施例16(制备陶瓷层-PE基膜-陶瓷层-耐热层的四层聚合物复合膜)

[0209] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0210] (1) 制备陶瓷层:采用实施例3中方法先在PE基膜的一侧形成第一陶瓷层(厚度为1.25μm),然后再在该PE基膜的另一侧形成第二陶瓷层(厚度为1.25μm),形成陶瓷隔膜C9;

[0211] (2) 形成耐热层:采用实施例3中方法在前述陶瓷隔膜C9中第一陶瓷层的表面上形成耐热层(厚度为3μm,孔隙率为85%),得到聚合物复合膜F16。

[0212] 经测试,该聚合物复合膜F16的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为118MPa和123MPa,针刺强度为0.53kgf,离子电导率为7.6mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F16分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0%、0.48%、1.45%、4.03%,纵向热收缩率分别为:0%、1.02%、2.69%、5.01%。

[0213] 实施例17(制备耐热层-陶瓷层-PE基膜-陶瓷层-耐热层的五层聚合物复合膜)

[0214] 该实施例用于说明本发明提供的聚合物复合膜及其制备方法。

[0215] (1) 制备陶瓷层:同实施例16,得到陶瓷隔膜C9。

[0216] (2) 形成耐热层:采用实施例3中方法先在前述陶瓷隔膜C9中第一陶瓷层的表面上形成第一耐热层(厚度为1.5μm,孔隙率为86.3%),再在该陶瓷隔膜C9中第二陶瓷层的表面上形成第二耐热层(厚度为1.5μm,孔隙率为86.3%),经浸渍干燥处理得到聚合物复合膜F17。

[0217] 经测试,该聚合物复合膜F17的横向拉伸强度和纵向拉伸强度分别为110MPa和118MPa,针刺强度为0.564kgf,离子电导率为7.6mS/cm。此外,将该聚合物复合膜F17分别在120℃、140℃、160℃、180℃下烘烤1h,横向热收缩率分别为:0.00%、0.45%、1.56%、4.02%,纵向热收缩率分别为:0.00%、1.12%、2.69%、4.68%。

[0218] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,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,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0219] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0220] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

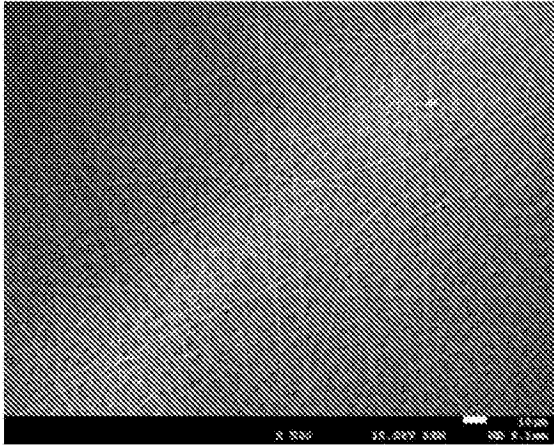


图1

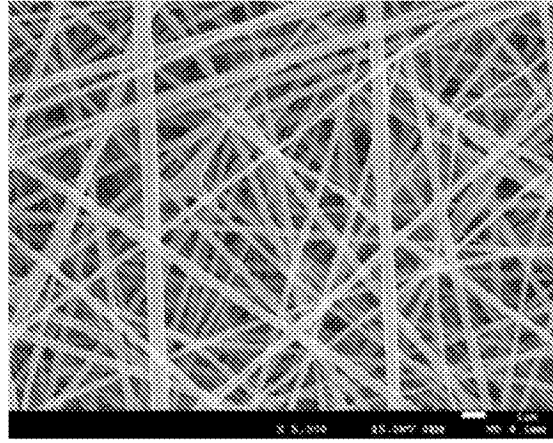


图2