



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103400954 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 20

(21) 申请号 201310313642. 2

(22) 申请日 2013. 07. 24

(71) 申请人 北京化工大学常州先进材料研究院
地址 213164 江苏省常州市常武中路 801 号
科教城 520 大道北京化工大学常州先
进材料研究院 A 座 211

(72) 发明人 吴浩

(51) Int. Cl.

H01M 2/16 (2006. 01)

H01M 2/18 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

一种聚偏氟乙烯微孔隔膜

(57) 摘要

一种聚偏氟乙烯微孔隔膜, 其主要用于锂离子电池, 该微孔隔膜用超临界流体相分离的方法制备。

1. 一种聚偏氟乙烯微孔隔膜,其采用以下方法制备:

1) 将聚偏氟乙烯放在干燥箱中恒温干燥 10 ~ 15h,以除去其中的水份,将干燥后的聚偏氟乙烯密封备用;

2) 用电子天平准确称量聚偏氟乙烯颗粒,并加入溶解聚偏氟乙烯的有机溶剂,配成质量浓度为 25% 的铸膜液;

3) 待聚偏氟乙烯完全溶解并搅拌均匀后,密封闭光静置一段时间,除去溶液中残存的气体;刮制聚偏氟乙烯溶液薄膜厚度为 200 ~ 300 μm ;

4) 设定水浴温度为 50 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$,保持恒定后,开启压缩机并设定压力,然后打开高压气瓶并持续几秒钟,以吹走管道中的空气,再关闭气瓶;

5) 将载有铸膜液的铸膜盘迅速置入高压釜中密封;

6) 高压气瓶中的气体被增压泵压缩,先送入预热器进行预热,再被压入高压反应釜,压力设定为 20 ~ 30MPa,使高压反应釜中的气体处于超临界状态,成为超临界流体,保压时间为 50 ~ 80min;

7) 打开装置出口的控制阀,对高压釜进行连续吹扫,最后对系统进行缓慢泄压,泄压时的气体流量控制在 0 ~ 0.3 m^3/h ;

8) 最后打开高压釜,取出制备的隔膜样品。

2. 权利要求 1 所述的聚偏氟乙烯微孔隔膜,其特征在于,所述超临界流体选自超临界二氧化碳、超临界甲烷、超临界乙烷、超临界丙烷、超临界乙烯、超临界正戊烷。

3. 权利要求 1 所述的聚偏氟乙烯微孔隔膜,其特征在于,所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、丙酮、苯、甲苯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、聚乙烯吡咯烷酮、二甲基亚砜、环丁砜。

一种聚偏氟乙烯微孔隔膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚偏氟乙烯微孔隔膜,其主要用于锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池以其能量密度高、循环寿命长和电压高等优异的电性能而获得了迅速的发展。目前已经广泛应用于手机、便携式电脑、照相机、摄像机等电子产品领域。锂离子电池又分为液态锂离子电池和固态锂离子电池,固态锂离子电池一般称作聚合物锂离子电池或塑料锂离子电池,其工作原理与液态锂离子电池相同,不同的是聚合物锂离子电池的电解质不是游离电解质,而是凝胶电解质或者固体电解质。聚合物电解质不仅具有高的离子电导率、长的循环寿命、极小的污染程度及良好的加工性能,同时又具有更好的安全性、外形设计的灵活性,其用于取代液态电解质,能克服液态电解质锂离子电池在容量、安全性能等方面存在的问题,为锂离子电池向全固态、超薄型发展提供有利条件。因而这种电池已成为近些年化学电源研究和开发的热点,有非常好的发展前景。

[0003] 目前,聚合物锂离子电池电解质隔膜性能好坏直接影响聚合物锂离子电池性能的优化和提高。对这类微孔聚合物电解质隔膜的制备,目前主要有浸没沉淀相分离和热致相分离等方法。浸没沉淀法的最大缺点是很难得到结构对称的膜,并且容易出现指状孔,这不利于隔膜与电极之间的接触。近几年研究较多的是热致相分离法,其优点是孔径分布窄、结构对称、无指状孔,缺点是容易呈现封闭孔结构、孔间贯通性差,从而不利于离子通过,并且在制备过程中需要使用大量溶剂、易造成环境污染等问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对上述制备方法的不足,提供一种一种聚偏氟乙烯微孔隔膜。

[0005] 本发明采用的技术方案是:一种聚偏氟乙烯微孔隔膜,采用以下方法制备:

[0006] (1) 将聚偏氟乙烯放在干燥箱中恒温干燥 10 ~ 15h,以除去其中的水份,将干燥后的聚偏氟乙烯密封备用;

[0007] (2) 用电子天平准确称量聚偏氟乙烯颗粒,并加入溶解聚偏氟乙烯的有机溶剂,配成质量浓度为 25% 的铸膜液;

[0008] (3) 待聚偏氟乙烯完全溶解并搅拌均匀后,密封静置一段时间,除去溶液中残存的气体;刮制聚偏氟乙烯溶液薄膜厚度为 200 ~ 300 μm ;

[0009] (4) 设定水浴温度为 50 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$,保持恒定后,开启压缩机并设定压力,然后打开高压气瓶并持续几秒钟,以吹走管道中的空气,再关闭气瓶;

[0010] (5) 将载有铸膜液的铸膜盘迅速置入高压釜中密封;

[0011] (6) 高压气瓶中的气体被增压泵压缩,先送入预热器进行预热,再被压入高压反应釜,压力设定为 20 ~ 30MPa,使高压反应釜中的气体处于超临界状态,成为超临界流体,保压时间为 50 ~ 80min;

[0012] (7) 打开装置出口的控制阀,对高压釜进行连续吹扫,最后对系统进行缓慢泄压,

泄压时的气体流量控制在 $0 \sim 0.3\text{m}^3/\text{h}$;

[0013] (8) 最后打开高压釜,取出制备的隔膜样品。

[0014] 所述超临界流体选自超临界二氧化碳、超临界甲烷、超临界乙烷、超临界丙烷、超临界乙烯、超临界正戊烷。

[0015] 所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、丙酮、苯、甲苯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、聚乙烯吡咯烷酮、二甲基亚砷、环丁砜。

[0016] 本发明的有益效果是:这种用超临界流体相分离制备聚合物隔膜工艺,利用超临界流体既能溶胀大多数聚合物、又能溶解许多小分子的特性,以超临界流体作为铸膜体系的非溶剂,通过超临界流体与有机溶剂的交换使超临界流体进入到聚合物溶液中,并使溶液发生相分离,从而得到所需要的隔膜,该过程即为超临界流体相分离制备隔膜工艺。该制备工艺的优点为:1) 超临界流体不仅使聚合物溶液发生相分离,还会对所形成的微孔膜(富聚合物相)起到“干燥”作用,从而使传统 L-S 法中的相分离与其后的干燥工艺合二为一;2) 由于超临界流体对膜的干燥过程不会产生汽-液界面(无相变),从而避免了在膜干燥过程中极易出现的结构塌陷问题;3) 与超临界流体互溶的有机溶剂可通过简单的减压分离操作后循环使用,使得整个膜制备过程成为一种“绿色”的封闭型工艺过程;4) 该工艺引入了压力作为额外的变量,通过改变超临界流体的压力也可对体系的分相过程进行调节,从而能有效调控膜的形态结构。

具体实施方式

[0017] 以下通过具体的实施例对本发明的技术方案及其达到的效果做进一步描述,但以下实例不构成对本发明的限定。

[0018] 一种聚偏氟乙烯微孔隔膜,采用以下方法制备:

[0019] (1) 将聚偏氟乙烯放在干燥箱中恒温干燥 $10 \sim 15\text{h}$,以除去其中的水份,将干燥后的聚偏氟乙烯密封备用;

[0020] (2) 用电子天平准确称量聚偏氟乙烯颗粒,并加入溶解聚偏氟乙烯的有机溶剂,配成质量浓度为 25% 的铸膜液;

[0021] (3) 待聚偏氟乙烯完全溶解并搅拌均匀后,密封闭光静置一段时间,除去溶液中残存的气体;刮制聚偏氟乙烯溶液薄膜厚度为 $200 \sim 300\ \mu\text{m}$;

[0022] (4) 设定水浴温度为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$,保持恒定后,开启压缩机并设定压力,然后打开高压气瓶并持续几秒钟,以吹走管道中的空气,再关闭气瓶;

[0023] (5) 将载有铸膜液的铸膜盘迅速置入高压釜中密封;

[0024] (6) 高压气瓶中的气体被增压泵压缩,先送入预热器进行预热,再被压入高压反应釜,压力设定为 $20 \sim 30\text{MPa}$,使高压反应釜中的气体处于超临界状态,成为超临界流体,保压时间为 $50 \sim 80\text{min}$;

[0025] (7) 打开装置出口的控制阀,对高压釜进行连续吹扫,最后对系统进行缓慢泄压,泄压时的气体流量控制在 $0 \sim 0.3\text{m}^3/\text{h}$;

[0026] (8) 最后打开高压釜,取出制备的隔膜样品。

[0027] (9) 对取出的微孔聚合物隔膜样品进行烘干,得到最终的产品。