



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106972139 B

(45) 授权公告日 2023. 05. 30

(21) 申请号 201710142174.5

H01M 50/449 (2021.01)

(22) 申请日 2017.03.10

H01M 50/489 (2021.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106972139 A

(56) 对比文件

CN 206940780 U, 2018.01.30

(43) 申请公布日 2017.07.21

审查员 李明

(73) 专利权人 深圳中兴新材技术股份有限公司

地址 518120 广东省深圳市大鹏新区大鹏

街道滨海二路8号

(72) 发明人 陈官茂 涂婷 王哲 樊孝红

(74) 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有

限公司 44281

专利代理师 彭家恩 彭愿洁

(51) Int. Cl.

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/417 (2021.01)

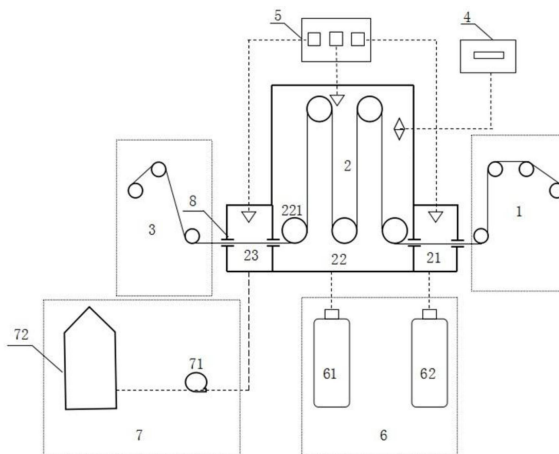
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种聚烯烃微孔膜亲水性改性的方法及装置

(57) 摘要

本申请公开了一种聚烯烃微孔膜亲水性改性的方法及装置。本申请的聚烯烃微孔膜亲水性改性的方法,包括采用氟气对聚烯烃微孔膜进行改性处理,使得聚烯烃微孔膜微孔表面的氢原子与氟原子发生取代或加成反应,在聚烯烃微孔膜的微孔表面形成纳米级的氟化层。本申请的聚烯烃微孔膜亲水性改性方法,利用氟原子对微孔表面的氢原子进行替换或加成反应,在微孔表面形成纳米级的氟化层,有效的提高了聚烯烃微孔膜的表面能、粘结性和浸润性,从而使得聚烯烃微孔膜具有永久性亲水性效果。本申请的方法,操作简单易操作,可在线持续对聚烯烃微孔膜进行处理,且无需其它催化剂,环保安全。



1. 一种聚烯烃微孔膜亲水性改性的装置,其特征在于:所述装置包括一个氟化处理室,所述氟化处理室依序由三个独立的封闭区域组成,即预处理区、氟化处理区和冲洗缓冲区,三个区域由闸门阻断隔开;所述氟化处理室还包括供气系统、废气吸收系统、光学测量仪、加热装置和压强检测系统;

所述供气系统包括两个独立控制的输入端口和两个独立控制的输出端口,输入端口和输出端口之间通过管道连通,两个独立的输入端口分别用于连接氟气源和氮气源,两个独立的输出端口分别与所述预处理区和氟化处理区连通;

所述废气吸收系统包括抽气装置和废气吸收塔,所述抽气装置的输入端口与冲洗缓冲区管道连通,输出端口与所述废气吸收塔管道连通;

所述光学测量仪安装于所述氟化处理区,用于监控氟化处理区的氟气浓度;

所述加热装置安装于所述氟化处理区,用于对聚烯烃微孔膜进行加热;

所述压强检测系统由三个检测探头组成,三个检测探头分别安装于预处理区、氟化处理区和冲洗缓冲区,用于对三个区的压强进行实时监控。

2. 根据权利要求1所述的装置,其特征在于:还包括智能控制终端,所述智能控制终端分别与所述供气系统、废气吸收系统、光学测量仪、加热装置和压强检测系统信号连接,智能控制终端根据用户指令协调各个系统运行。

3. 根据权利要求1所述的装置,其特征在于:所述加热装置由若干个油温辊组成。

4. 根据权利要求1所述的装置,其特征在于:还包括放卷装置和收卷装置,所述放卷装置设置于所述氟化处理室的预处理区之前,用于提供聚烯烃微孔膜;所述收卷装置设置于所述氟化处理室的冲洗缓冲区之后,用于将经过处理的聚烯烃微孔膜卷起。

5. 根据权利要求1所述的装置,其特征在于:所述废气吸收塔的吸附材料为水、氢氧化钠和碳酸钙中的至少一种。

一种聚烯烃微孔膜亲水性改性的方法及装置

技术领域

[0001] 本申请涉及聚烯烃微孔膜加工领域,特别是涉及一种聚烯烃微孔膜亲水性改性的方法及装置。

背景技术

[0002] 隔膜是锂离子电池的重要组成部分,直接影响锂离子电池的循环性能和充放电效率。目前,商品化锂离子电池的隔膜大多为聚烯烃微孔膜,包括聚丙烯(缩写PP)单层微孔膜、聚乙烯(缩写PE)单层微孔膜以及由PP和PE复合的多层微孔膜。聚烯烃微孔膜具有高孔隙率、高抗撕裂强度、高抗酸碱能力、耐化学试剂、价格低廉等优点;但是由于聚烯烃材料的表面能低,具有很强的惰性和疏水性,导致聚烯烃微孔表面与电解液的亲和性差,不利于电解液在隔膜表面充分润湿,从而增加了锂离子电池的内阻,影响电池的循环性能和充放电效率。

[0003] 针对上述缺点,需要对聚烯烃微孔膜进行亲水性改性,目前报道的改性方法包括物理方法和化学方法。其中,物理方法包括电晕处理、紫外光辐照、等离子体处理等方法,物理方法的特点是,在聚烯烃微孔膜表面产生极性基团,通过极性基团的吸附作用提高薄膜表面的亲水性。但是物理方法对微孔膜改性的效果是暂时的,随着时间的延长会慢慢减弱并消失,同时也会对微孔膜的孔结构造成破坏,导致机械强度降低。

[0004] 化学方法是指通过化学接枝在微孔表面引入亲水性强的单体或聚合物,从而使微孔膜具有永久的亲水性。化学方法已经成为聚合物薄膜表面亲水性改性的常用方法,但是该方法用于聚烯烃微孔膜表面亲水性改性时,由于作为电池隔膜的聚烯烃微孔膜孔道尺寸极小,约 $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$,化学接枝后极易改变微孔膜的孔结构,使其孔隙率和透气率下降,内阻增大,导致锂离子电池的循环性能和充放电效率降低。

发明内容

[0005] 本申请的目的是提供一种新的用于聚烯烃微孔膜亲水性改性的方法,以及实施该方法的装置。

[0006] 为了实现上述目的,本申请采用了以下技术方案:

[0007] 本申请的一方面公开了一种聚烯烃微孔膜亲水性改性的方法,包括采用氟气对聚烯烃微孔膜进行改性处理,使得聚烯烃微孔膜微孔表面的氢原子与氟原子发生取代或加成反应,在聚烯烃微孔膜的微孔表面形成纳米级的氟化层。

[0008] 本申请的方法,其关键在于采用氟气对聚烯烃微孔膜进行处理,利用氟原子与聚烯烃微孔膜微孔表面的氢原子进行取代或加成反应,形成纳米级的氟化层,以起到亲水性改性的作用。本申请的方法,在保障聚烯烃微孔膜本体孔结构不变,不影响其孔隙率、透气率等特征的情况下,有效的提高了聚烯烃微孔膜的表面能、粘结性和浸润性,使聚烯烃微孔膜获得永久亲水性效果。

[0009] 优选的,氟气对聚烯烃微孔膜进行改性处理的温度为 $30\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0010] 优选的,氟气的浓度为体积比3~20%,余量为氮气。

[0011] 需要说明的是,为了控制氢原子与氟原子的取代或加成反应,本申请优选的方案中,对氟气的浓度进行了限定,与此同时,为了使反应不受其它气体原子的影响,本申请优选的方案中,以惰性气体氮气作为背景,即采用氟气和氮气的混合气体对聚烯烃微孔膜进行处理。

[0012] 本申请的另一面公开了采用本申请的方法制备的聚烯烃微孔膜。

[0013] 本申请的再一面公开了实施本申请的方法所采用的装置,该装置包括一个氟化处理室,氟化处理室依序由三个独立的封闭区域组成,即预处理区、氟化处理区和冲洗缓冲区,三个区域由闸门阻断隔开;氟化处理室还包括供气系统、废气吸收系统、光学测量仪、加热装置和压强检测系统;供气系统包括两个独立控制的输入端口和两个独立控制的输出端口,输入端口和输出端口之间通过管道连通,两个独立的输入端口分别用于连接氟气源和氮气源,两个独立的输出端口分别与预处理区和氟化处理区连通;废气吸收系统包括抽气装置和废气吸收塔,抽气装置的输入端口与冲洗缓冲区管道连通,输出端口与废气吸收塔管道连通;光学测量仪安装于氟化处理区,用于监控氟化处理区的氟气浓度;加热装置安装于述氟化处理区,用于对聚烯烃微孔膜进行加热;压强检测系统由三个检测探头组成,三个检测探头分别安装于预处理区、氟化处理区和冲洗缓冲区,用于对三个区的压强进行实时监控。

[0014] 本申请的装置,使用时,首先向预处理区和氟化处理区通入氮气,气体由预处理区和氟化处理区进入冲洗缓冲区,并开启废气吸收系统,将预处理区和氟化处理区的空气排出;与此同时,开启氟化处理区的加热装置,并且,在空气排出完成后,相应的调节预处理区和氟化处理区的氮气通入量,并向氟化处理区通入氟气;然后,使聚烯烃微孔膜依序经过预处理区和氟化处理区,本申请优选的方案中,采用输送辊对聚烯烃微孔膜进行引导输送,当然也可以采用其它形式输送,在此不做具体限定,聚烯烃微孔膜经过预处理区时,利用氮气对聚烯烃微孔膜表面的空气进行排除,然后再进入氟化处理区,通过加热装置加热,聚烯烃微孔膜表面的氢原子与氟气反应;反应完成后,聚烯烃微孔膜进入冲洗缓冲区,利用废气吸收系统的抽气装置将聚烯烃微孔膜表面残留的氟气抽走,并由其废气吸收塔对氟气进行回收处理。

[0015] 可以理解,为了避免氟气泄漏,同时避免反应受影响,氟化处理室的三个区域是相对封闭的,并且,在三个区域之间具有闸门阻断隔开。但是,聚烯烃微孔膜是连续的通过三个区域的,因此,在闸门上开设有聚烯烃微孔膜通过的通道;并且,在整个运行过程中,由压强检测系统实时监控预处理区、氟化处理区和冲洗缓冲区的压强,通过氮气流量增大或减小,或者通过对抽气装置的控制,使三个区保持压差,总的来说,保持氟化处理区为正气压,避免反应被污染。并且,在整个反应过程中,为了使反应正常进行,由光学测量仪利用紫外线波段实时监控氟化处理区中氟浓度,根据测量结果,适当增加或减少含氟混合气体的浓度。

[0016] 优选的,本申请的装置还包括智能控制终端,智能控制终端分别与供气系统、废气吸收系统、光学测量仪、加热装置和压强检测系统信号连接,智能控制终端根据用户指令协调各个系统运行。

[0017] 优选的,加热装置由若干个油温辊组成。

[0018] 优选的,本申请的装置还包括放卷装置和收卷装置,放卷装置设置于氟化处理室的预处理区之前,用于提供聚烯烃微孔膜;收卷装置设置于氟化处理室的冲洗缓冲区之后,用于将经过处理的聚烯烃微孔膜卷起。

[0019] 优选的,废气吸收塔的吸附材料为水、氢氧化钠和碳酸钙中的至少一种。

[0020] 由于采用以上技术方案,本申请的有益效果在于:

[0021] 本申请的聚烯烃微孔膜亲水性改性方法,利用氟原子对微孔表面的氢原子进行替换或加成反应,在微孔表面形成纳米级的氟化层,有效的提高了聚烯烃微孔膜的表面能、粘结性和浸润性,从而使得聚烯烃微孔膜具有永久性亲水性效果。本申请的方法,操作简单易操作,可在线持续对聚烯烃微孔膜进行处理,且无需其它催化剂,环保安全。

附图说明

[0022] 图1是本申请实施例中进行聚烯烃微孔膜亲水性改性的装置的结构示意图;

[0023] 图2是本申请实施例中氟化PP微孔膜及未氟化PP微孔膜的达因笔测试结果。

具体实施方式

[0024] 下面通过具体实施例和附图对本申请作进一步详细说明。以下实施例仅对本申请进行进一步说明,不应理解为对本申请的限制。

[0025] 实施例

[0026] 本例的聚烯烃微孔膜亲水性改性的方法是在本例研发的装置上进行的,本例的装置,如图1所示,包括一个氟化处理室2,氟化处理室2依序由三个独立的封闭区域组成,即预处理区21、氟化处理区22和冲洗缓冲区23,三个区域由闸门8阻断隔开;氟化处理室还包括供气系统6、废气吸收系统7、光学测量仪4、加热装置221和压强检测系统5;供气系统6包括两个独立控制的输入端口和两个独立控制的输出端口,输入端口和输出端口之间通过管道连通,两个独立的输入端口分别用于连接氟气源61和氮气源62,两个独立的输出端口分别与预处理区和氟化处理区连通;废气吸收系统7包括抽气装置71和废气吸收塔72,抽气装置71的输入端口与冲洗缓冲区23管道连通,输出端口与废气吸收塔72管道连通;光学测量仪4安装于氟化处理区22,用于监控氟化处理区22的氟气浓度;加热装置221安装于氟化处理区22,用于对聚烯烃微孔膜进行加热;压强检测系统5由三个检测探头组成,三个检测探头分别安装于预处理区21、氟化处理区22和冲洗缓冲区23,用于对三个区的压强进行实时监控。本例中,如图1所示,加热装置为五个一组的油温辊。

[0027] 可以将本例的氟化处理室2直接整合到聚烯烃微孔膜制备的收卷之前,在线进行氟化处理。也可以单独对已经制备好的聚烯烃微孔膜进行氟化处理,如果是对制备好的聚烯烃微孔膜进行氟化处理,则如图1所示,本例的装置还包括放卷装置1和收卷装置3,放卷装置1设置于氟化处理室2的预处理区21之前,用于提供聚烯烃微孔膜;收卷装置3设置于氟化处理室2的冲洗缓冲区23之后,用于将经过处理的聚烯烃微孔膜卷起。另外,考虑到自动化生产,本例的装置还可以配置一个智能控制终端,智能控制终端分别与供气系统、废气吸收系统、光学测量仪、加热装置和压强检测系统信号连接,智能控制终端根据用户指令协调各个系统运行。

[0028] 本例的聚烯烃微孔膜亲水性改性的方法,具体如下:

[0029] (1)前处理:开启供气系统6中高纯氮气的氮气源62和废气吸收系统7,进行循环排除氟化处理室2中的空气,同时开启油温辊对氟化处理区22进行加热,本例中五根油温辊温度分别设为40℃、50℃、60℃、50℃、40℃;

[0030] (2)约1h后,通入开启氟气源61,按照浓度比例 F_2/N_2 为5%/95%,调节氮源和氟源的送气量,同时将待处理的聚烯烃微孔膜长卷放在放卷装置1上,以展开状态引导辊导引依次连续运动通过预处理区21,在预处理区21聚烯烃微孔膜表面进行排空处理后,进入氟化处理区22,通过油温辊加热,聚烯烃微孔膜微孔表面的氢原子与氟气发生氟取代或加成反应,在微孔表面形成纳米级的氟化层;然后聚烯烃微孔膜经过冲洗缓冲区23,由废气吸收系统7吸走附着在膜表面的 F_2 ,最后经过闸门8,由收卷装置3拉出收卷。

[0031] 在本例的改性过程中,由光学测量仪4利用紫外线波段实时监控氟化处理区22中氟浓度,根据测量结果,适当增加或减少含氟混合气体的浓度;由压强检测系统5对预处理区21、氟化处理区22和冲洗缓冲区23的压强进行监控,通过气体流量增大或减小,使三个区域保持压差。

[0032] 氟化处理后,聚烯烃微孔膜的粘结性由涂层剥离强度表示,剥离强度越高,涂层与基膜的粘附性越好。测试方法参考GB/T 2792-1998压敏粘胶带180°剥离强度试验方法。聚烯烃微孔膜的表面能由达因笔测试,图画在微孔膜表面痕迹的达因笔值越大,表面能越大。聚烯烃微孔膜的浸润性由接触角测量仪测试,接触角越小,微孔膜的浸润性越好,方法参考GB/T 30693-2014。

[0033] 本例具体对聚烯烃微孔膜进行了氟化处理,并按照以上方法对剥离强度、表面能和浸润性进行了测试。与此同时,本例还测试了没有经过氟化处理的聚烯烃微孔膜的剥离强度、表面能和浸润性。测试结果如表1和图2所示。

[0034] 表1氟化PP微孔膜及未氟化PP微孔膜各项测试结果

测试项目	氟化PP微孔膜	未氟化PP微孔膜
剥离强度(N/m)	65.7	28.5
表面能(mN/m)	50	30
接触角(°)	82.3	120.5

[0036] 表1的测试结果显示,经过氟化后的PP微孔膜,相比于未氟化的PP微孔膜,剥离强度提高2倍多,说明经过改性的PP微孔膜粘结性增大。同时,经过氟化改性,PP微孔膜接触角降低,浸润性增大,亲水性能提高。

[0037] 图2为采用表面能为50mN/m的达因笔测试氟化和未氟化的PP微孔膜,其中,左边图是未氟化的PP微孔膜,右边图是氟化的PP微孔膜;结果显示,经过氟化的PP微孔膜表面留有痕迹,液体均匀覆盖在微孔膜表面;而未氟化的PP微孔膜,液体收缩团聚,没有痕迹,说明改性后的PP微孔膜表面能极大提高,达到50mN/m。

[0038] 由此可见,经过氟化后的聚丙烯微孔膜的粘结性、表面能和亲水性有极大提高。

[0039] 以上内容是结合具体的实施方式对本申请所作的进一步详细说明,不能认定本申请的具体实施只局限于这些说明。对于本申请所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本申请的保护范围。

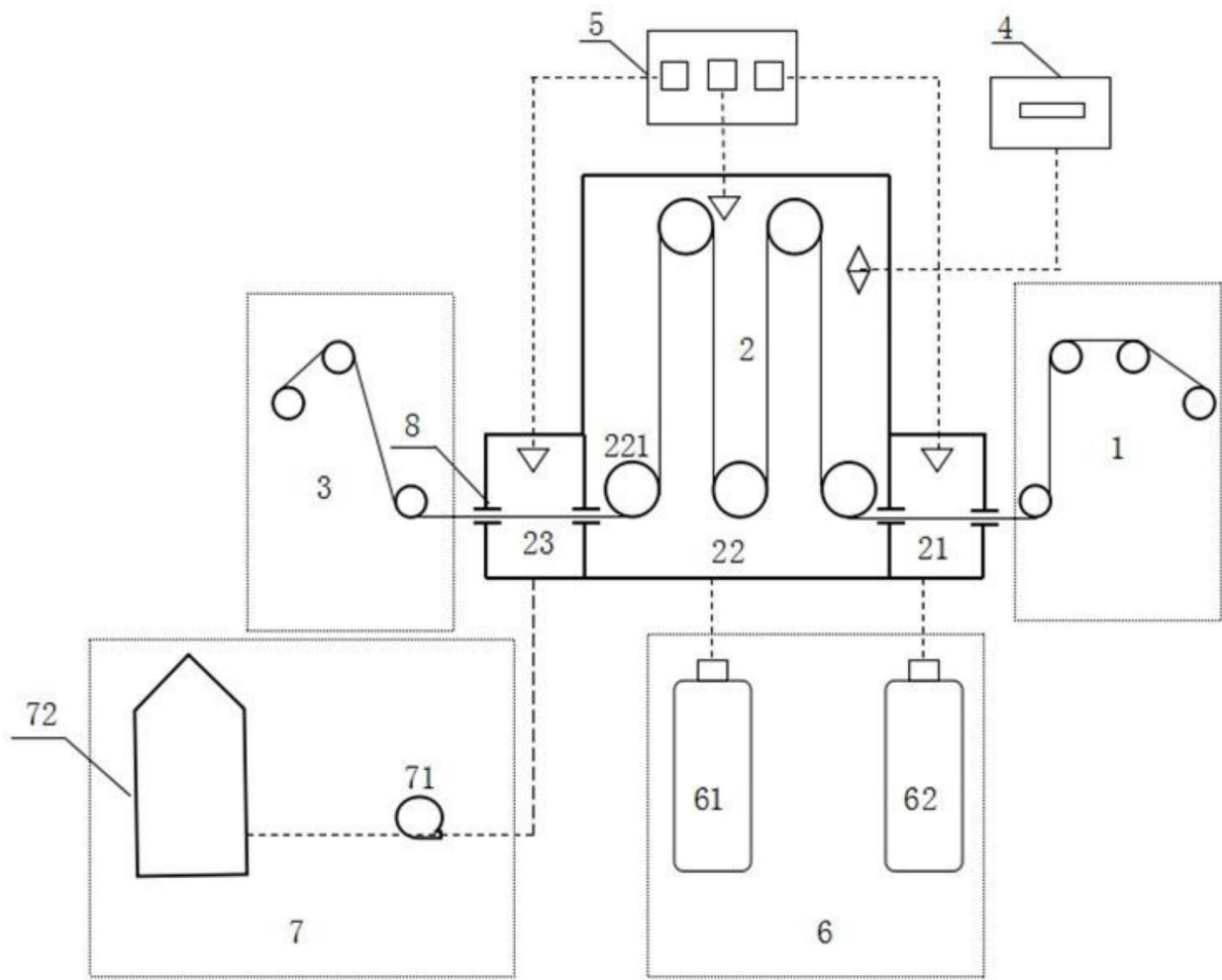


图1

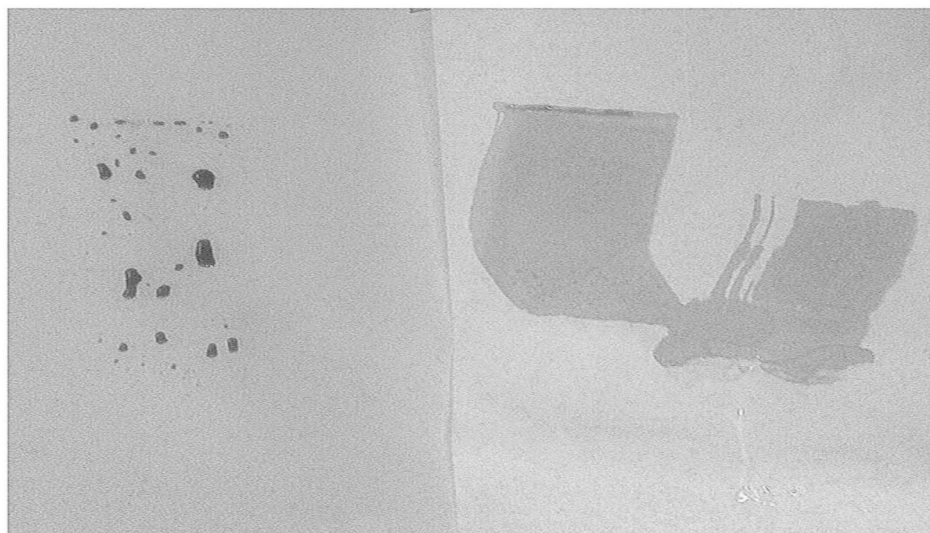


图2