(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111834591 A
(43)申请公布日 2020.10.27

(21)申请号 201910314265.1

(22)申请日 2019.04.18

(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 龚河卿 宣博文 金丽娜 单军 何龙

(74)专利代理机构 北京英创嘉友知识产权代理事务所(普通合伙) 11447
代理人 王浩然

(51)Int.Cl.
H01M 2/16(2006.01)
H01M 2/14(2006.01)
H01M 10/0525(2010.01)

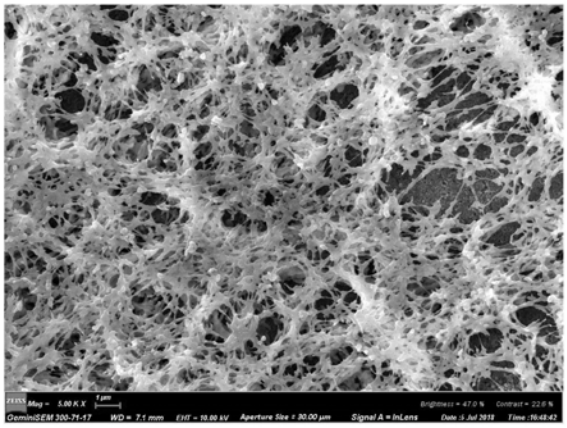
权利要求书2页 说明书15页 附图9页

(54)发明名称

多孔隔膜及其制备方法和锂离子电池

(57)摘要

本公开涉及一种多孔隔膜及其制备方法和锂离子电池，该多孔隔膜包括聚烯烃基膜和覆于所述聚烯烃基膜表面的聚合物多孔粘结层，所述聚合物多孔粘结层为多层丝网状交织结构，具有平均孔径为0.2～10μm的孔，孔隙率为60～95%。该多孔隔膜具有特殊的形貌结构和较大的孔隙率，使其整体均匀性和透气性更好，由该多孔隔膜制备的锂离子电池具有较好的循环性能与倍率性能。



CN 111834591 A

1.一种多孔隔膜,其特征在于,包括聚烯烃基膜和覆于所述聚烯烃基膜表面的聚合物多孔粘结层,所述聚合物多孔粘结层为多层丝网状交织结构,具有平均孔径为0.2～10μm的孔,孔隙率为60～95%。

2.根据权利要求1所述的多孔隔膜,其中,所述聚合物多孔粘结层含有多个聚集点,所述聚合物多孔粘结层以所述多个聚集点为中心呈现放射状丝网交织结构。

3.根据权利要求2所述的多孔隔膜,其中,相邻两个所述聚集点之间的间距为300～10000nm;所述聚集点的直径为10～10000nm。

4.根据权利要求1～3中任意一项所述的多孔隔膜,其中,所述多孔隔膜的透气率为100～500sec/100mL。

5.根据权利要求1～3中任意一项所述多孔隔膜,其中,所述聚合物多孔粘结层中的聚合物为聚偏氟乙烯均聚物和/或聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物。

6.根据权利要求1～3中任意一项所述的多孔隔膜,其中,所述聚合物多孔粘结层的厚度为0.1～5μm,优选为0.3～3μm;面密度为0.2～6g/m^2,优选为0.3～3.5g/m^2。

7.根据权利要求1～3中任意一项所述的多孔隔膜,其中,所述聚烯烃基膜的单侧或双侧表面具有亚微米陶瓷涂层,所述亚微米陶瓷涂层的材料为选自氧化铝、氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铬、氧化钛、氧化锌、氢氧化钙、氢氧化铝、氢氧化镁、碳化硅、硫酸钡、沸石和勃姆石中的至少一种。

8.根据权利要求7所述的多孔隔膜,其中,所述亚微米陶瓷涂层的材料的粒径为100nm～1μm,优选为100～500nm。

9.制备权利要求1～8中任意一项所述的多孔隔膜的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

a、获得含有聚合物和有机溶剂的浆料;

b、将步骤a中的所述浆料涂布于聚烯烃基膜上,得到涂布有浆料的聚烯烃基膜;

c、采用非溶剂对步骤b中的所述带有浆料的基膜进行喷淋,以使所述非溶剂与所述有机溶剂相互扩散,得到溶剂扩散后的基膜;

d、将步骤c中的所述溶剂扩散后的基膜进行烘干。

10.根据权利要求9所述的方法,其中,步骤a中,所述聚合物和有机溶剂的重量比为1:(5～50);

所述有机溶剂为选自N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲基乙基酮、四甲基脲、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、磷酸三乙酯、乙二醇乙醚、乙二醇醚酯、醋酸正丁酯、环己酮、双丙酮酸、二异丁基酮、乙酰乙酸乙酯、丁内酯、碳酸丙烯酯和邻苯二甲酸二甲酯中的至少一种。

11.根据权利要求10所述的方法,其中,步骤a中,所述有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮和/或二甲基亚砜,所述聚合物和所述有机溶剂的重量比为1:(10～50);或者,

所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或磷酸三乙酯,或者它们中的两种或三种的组合,所述聚合物和所述有机溶剂的重量比为1:(15～40)。

12.根据权利要求9所述的方法,其中,步骤a中,所述浆料还含有添加剂,所述添加剂包括有机添加剂和/或无机添加剂,以100重量份的所述浆料为基准,所述添加剂的用量为0.1～50重量份。

13.根据权利要求12所述的方法，其中，所述有机添加剂为选自聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸丁脂、聚甲基丙烯酸甲脂、聚乙酸乙烯酯、聚氧化乙烯、聚乙二醇、聚氧化丙烯、聚氧化乙烯-聚氧化丙烯嵌段共聚物、聚氯乙烯、聚碳酸酯和聚氧化乙烯-烷烃醇共聚物的至少一种；以100重量份的所述浆料为基准，所述有机添加剂的用量为0.1～10重量份；

所述无机物添加剂为选自氧化铝、氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铬、氧化钛、氧化锌、氢氧化钙、氢氧化铝、氢氧化镁、碳化硅、硫酸钡、沸石和勃姆石中的至少一种，所述无机物添加剂的粒径为100nm～2μm，优选为200nm～1μm；以100重量份的所述浆料为基准，所述无机添加剂的用量为0.5～40重量份。

14.根据权利要求9所述的方法，其中，步骤c中，所述非溶剂包括水、醇和酮中的至少一种；

所述非溶剂与所述有机溶剂的重量比为(1～100)：1；

所述喷淋的条件包括：所述非溶剂的温度为0～100℃，优选为20～80℃；喷淋的时间为10～3000秒，优选为30～300秒。

15.根据权利要求14所述的方法，其中，所述醇为选自乙醇、乙二醇、甲醇、丙醇、丙三醇、正丁醇、异丁醇和苯甲醇中的至少一种；所述酮为选自丙酮、丁酮、2-戊酮、甲基异丁基酮和环己酮中的至少一种。

16.根据权利要求9所述的方法，其中，步骤d中，所述烘干的温度为20～150℃，优选为50～120℃。

17.一种锂离子电池，其特征在于，包括权利要求1～8中任意一项所述的多孔隔膜。

多孔隔膜及其制备方法和锂离子电池

技术领域

[0001] 本公开涉及电池领域，具体地，涉及一种多孔隔膜及其制备方法和锂离子电池。

背景技术

[0002] 在锂电池的结构中，隔膜是关键的内层组件之一。隔膜的主要作用是使电池的正、负极分隔开来，防止两极接触而短路，此外还具有能使电解质离子通过的功能。隔膜的性能决定了电池的界面结构、内阻等，直接影响电池的容量、循环以及安全性能等特性，性能优异的隔膜对提高电池的综合性能具有重要的作用。锂离子电池隔膜具有大量曲折贯通的微孔，能够保证电解质离子自由通过形成充放电回路；而在电池过度充电或者温度升高时，隔膜通过闭孔功能将电池的正极和负极分开以防止其直接接触而短路，达到阻隔电流传导，防止电池过热甚至爆炸的作用。传统的隔膜造孔方法为将粘结层整个浸入水中，该法过于剧烈，容易造成粘结层离皮的现象。

[0003] CN201610233725.4公开了一种电池隔膜涂层的制备技术，以聚烯烃为基膜，在基膜上方通过浸涂的方法在两侧涂覆上多孔无机陶瓷，之后在多孔无机陶瓷的表面再次采取浸涂的方法涂覆上胶层，通过控制干燥条件，来调控胶层的孔径和孔隙率。该控制孔径的方法在行业中俗称控制蒸发沉淀法，业内常用于制备丙酮体系聚偏氟乙烯涂层。该法的缺点在于浸涂即将隔膜整个浸没入胶液中，取出后胶液因为粘性会附着在隔膜表面，干燥后即成为涂层，不方便精确控制涂层的厚度和面密度。此外由于是敞开体系浸入式涂覆，且工业上为了生产效率常采用低沸点的溶剂(如丙酮)，因此不能很好的回收有机溶剂，提高了隔膜涂层产品的成本和废液处理的困难程度。

[0004] CN201510069135.8公开了一种在无纺布基膜上采用浸没式相分离法制备多孔有机涂层的技术。该法首先采用静电纺丝法对无纺布进行改性，之后将聚合物和陶瓷混合配制成浆料，涂覆在改性隔膜表面，最后将隔膜浸没在非溶剂中，通过非溶剂和溶剂的置换，制备多孔涂层。该法存在以下不足：第一，无纺布材料与现行的锂电池多孔聚烯烃隔膜体系暂不兼容；第二，静电纺丝法设备成本高，占地面积大，生产效率低，且实际工业生产中很容易受到外界干扰，不适合大规模工业生产；第三，直接将隔膜浸入在非溶剂中的相分离过程过于剧烈，不易得到较为均一的隔膜涂层；另外，在浸没分离过程中，有机溶剂在浸没浴中的浓度会逐渐升高，这将对隔膜涂层形貌带来较为不利的影响，此外对浸没浴槽进行更换纯净的浸没浴也会影响到隔膜涂层的连续生产过程。

发明内容

[0005] 本公开的目的是提供一种多孔隔膜及其制备方法和锂离子电池。该多孔隔膜具有特殊的形貌结构和较大的孔隙率，使其整体均匀性和透气性更好。由该多孔隔膜制备的锂离子电池具有较好的循环性能与倍率性能。

[0006] 为了实现上述目的，本公开第一方面：提供一种多孔隔膜，包括聚烯烃基膜和覆于所述聚烯烃基膜表面的聚合物多孔粘结层，所述聚合物多孔粘结层为多层丝网状交织结

构，具有平均孔径为0.2～10μm的孔，孔隙率为60～95％。

[0007] 可选地，所述聚合物多孔粘结层含有多个聚集点，所述聚合物多孔粘结层以所述多个聚集点为中心呈现放射状丝网交织结构。

[0008] 可选地，相邻两个所述聚集点之间的间距为300～10000nm；所述聚集点的直径为10～10000nm。

[0009] 可选地，所述多孔隔膜的透气率为100～500sec/100mL。

[0010] 可选地，所述聚合物多孔粘结层中的聚合物为聚偏氟乙烯均聚物和/或聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物。

[0011] 可选地，所述聚合物多孔粘结层的厚度为0.1～5μm，优选为0.3～3μm；面密度为0.2～6g/m^2，优选为0.3～3.5g/m^2。

[0012] 可选地，所述聚烯烃基膜的单侧或双侧表面具有亚微米陶瓷涂层，所述亚微米陶瓷涂层的材料为选自氧化铝、氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铬、氧化钛、氧化锌、氢氧化钙、氢氧化铝、氢氧化镁、碳化硅、硫酸钡、沸石和勃姆石中的至少一种。

[0013] 可选地，所述亚微米陶瓷涂层的材料的粒径为100nm～1μm，优选为100～500nm。

[0014] 本公开第二方面：提供制备本公开第一方面所述的多孔隔膜的方法，该方法包括以下步骤：

[0015] a、获得含有聚合物和有机溶剂的浆料；

[0016] b、将步骤a中的所述浆料涂布于聚烯烃基膜上，得到涂布有浆料的聚烯烃基膜；

[0017] c、采用非溶剂对步骤b中的所述带有浆料的基膜进行喷淋，以使所述非溶剂与所述有机溶剂相互扩散，得到溶剂扩散后的基膜；

[0018] d、将步骤c中的所述溶剂扩散后的基膜进行烘干。

[0019] 可选地，步骤a中，所述聚合物和有机溶剂的重量比为1：(5～50)；

[0020] 所述有机溶剂为选自N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲基乙基酮、四甲基脲、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、磷酸三乙酯、乙二醇乙醚、乙二醇醚酯、醋酸正丁酯、环己酮、双丙酮酸、二异丁基酮、乙酰乙酸乙酯、丁内酯、碳酸丙烯酯和邻苯二甲酸二甲酯中的至少一种。

[0021] 可选地，步骤a中，所述有机溶剂为N-甲基吡咯烷酮和/或二甲基亚砜，所述聚合物和所述有机溶剂的重量比为1：(10～50)；或者，

[0022] 所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或磷酸三乙酯，或者它们中的两种或三种的组合，所述聚合物和所述有机溶剂的重量比为1：(15～40)。

[0023] 可选地，步骤a中，所述浆料还含有添加剂，所述添加剂包括有机添加剂和/或无机添加剂，以100重量份的所述浆料为基准，所述添加剂的用量为0.1～50重量份。

[0024] 可选地，所述有机添加剂为选自聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸丁脂、聚甲基丙烯酸甲脂、聚乙酸乙烯酯、聚氧化乙烯、聚乙二醇、聚氧化丙烯、聚氧化乙烯-聚氧化丙烯嵌段共聚物、聚氯乙烯、聚碳酸酯和聚氧化乙烯-烷烃醇共聚物中的至少一种；以100重量份的所述浆料为基准，所述有机添加剂的用量为0.1～10重量份；

[0025] 所述无机物添加剂为选自氧化铝、氧化硅、氧化钙、氧化镁、氧化铬、氧化钛、氧化锌、氢氧化钙、氢氧化铝、氢氧化镁、碳化硅、硫酸钡、沸石和勃姆石中的至少一种，所述无机物添加剂的粒径为100nm～2μm，优选为200nm～1μm；以100重量份的所述浆料为基准，所述

无机添加剂的用量为0.5～40重量份。

[0026] 可选地，步骤c中，所述非溶剂包括水、醇和酮中的至少一种；

[0027] 所述非溶剂与所述有机溶剂的重量比为(1～100):1；

[0028] 所述喷淋的条件包括：所述非溶剂的温度为0～100℃，优选为20～80℃；喷淋的时间为10～3000秒，优选为30～300秒。

[0029] 可选地，所述醇为选自乙醇、乙二醇、甲醇、丙醇、丙三醇、正丁醇、异丁醇和苯甲醇中的至少一种；所述酮为选自丙酮、丁酮、2-戊酮、甲基异丁基酮和环己酮中的至少一种。

[0030] 可选地，步骤d中，所述烘干的温度为20～150℃，优选为50～120℃。

[0031] 本公开第三方面：提供一种锂离子电池，包括本公开第一方面所述的多孔隔膜。

[0032] 区别于传统隔膜层生产工艺多采用的浸涂上料方法，本公开将含有聚合物和有机溶剂的浆料涂布于聚烯烃基膜上，然后通过交叉喷淋实现非溶剂与聚合物涂层中有机溶剂的置换，与传统的浸没相分离法相比，能够大大降低非溶剂对隔膜的冲击力，因而不易发生涂层在隔膜表面离皮的现象，从而提高多孔隔膜的整体均匀性，进一步提高多孔隔膜对正负极的粘结性以最终提高电池的循环性能。由此制备得到的多孔隔膜具有特殊的多层丝网状交织结构，具有更大的孔和较高的孔隙率。本公开的方法适合连续生产过程，所制备的多孔隔膜的透气性更好，能够对电池正负极形成较强的粘性，提高锂离子电池的循环性能与倍率性能。

[0033] 本公开的其他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

[0034] 附图是用来提供对本公开的进一步理解，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公开，但并不构成对本公开的限制。在附图中：

[0035] 图1和图2是实施例1制备的多孔隔膜的SEM电镜照片。

[0036] 图3和图4是实施例2制备的多孔隔膜的SEM电镜照片。

[0037] 图5和图6是实施例3制备的多孔隔膜的SEM电镜照片。

[0038] 图7和图8是实施例4制备的多孔隔膜的SEM电镜照片。

[0039] 图9和图10是实施例5制备的多孔隔膜的SEM电镜照片。

[0040] 图11和图12是对比例1制备的多孔隔膜的SEM电镜照片。

[0041] 图13和图14是对比例2制备的多孔隔膜的SEM电镜照片。

[0042] 图15是实施例1和对比例1的多孔隔膜制备的锂离子电池的正极剥离强度测试曲线。

[0043] 图16是实施例1和对比例1的多孔隔膜制备的锂离子电池的负极剥离强度测试曲线。

具体实施方式

[0044] 以下结合附图对本公开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公开，并不用于限制本公开。

[0045] 本公开第一方面：提供一种多孔隔膜，包括聚烯烃基膜和覆于所述聚烯烃基膜表面的聚合物多孔粘结层，所述聚合物多孔粘结层为多层丝网状交织结构，具有平均孔径为

0.2～10μm的孔，孔隙率为60～95％。其中所述平均孔径和孔隙率可以采用本领域技术人员熟知的方法进行检测。本公开的多孔隔膜中，聚合物多孔粘结层具有较高的孔隙率较高，使多孔隔膜的透气性较好，有利于锂离子在多孔隔膜两侧的传输，从而提高多孔隔膜的锂离子电导率并降低阻抗。

[0046] 根据本公开，所述多层丝网状交织结构的形貌可以参考图1～10，聚合物高分子形成为丝网状或树枝状相互穿插的形貌，丝状的聚合物高分子交织的间隙形成了大量孔径更大的孔。进一步地，所述聚合物多孔粘结层含有多个聚集点(丝状聚合物高分子交织形成的汇聚点)，所述聚合物多孔粘结层以所述多个聚集点为中心呈现放射状丝网交织结构。更进一步地，相邻两个所述聚集点之间的间距可以为300～10000nm，其中所述间距是指任意一个所述聚集点与最接近的另一聚集点之间的距离；所述聚集点的直径可以为10～10000nm，其中所述直径是指所述聚集点的最大三维长度，即，聚集点上两点的最大距离；所述聚集点的直径和间距可以采用扫描电子显微镜进行观察统计并估算得出。

[0047] 本公开的多孔隔膜的聚合物多孔粘结层具有特殊的多层丝网状交织结构，具有孔径更大的孔和较高的孔隙率，透气性更好。本公开中，所述多孔隔膜的透气率可以为100～500sec/100mL。所述透气率可以采用本领域技术人员熟知的方法进行检测。

[0048] 根据本公开，所述聚合物多孔粘结层的聚合物可以为聚偏氟乙烯均聚物和/或聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物。所述聚合物的重均分子量可以在5万到300万之间，优选20万到150万之间。当聚合物的重均分子量过低时，聚合物将不具备良好的成膜性和对正负极的粘性，而当聚合物的重均分子量过高时，在制备过程中溶解的难度较高且含有聚合物的浆料的粘性过高，给涂布上料过程带来困难。

[0049] 根据本公开，所述聚合物多孔粘结层具有均匀的厚度和面密度，例如，所述聚合物多孔粘结层的厚度可以为0.1～5μm，优选为0.3～3μm；面密度为0.2～6g/m^2，优选为0.3～3.5g/m^2。

[0050] 根据本公开，所述聚烯烃基膜可以为聚乙烯(PE)基膜、聚丙烯(PP)基膜或聚乙烯/聚丙烯复合基膜。其中，所述聚乙烯/聚丙烯复合基膜是指将聚乙烯和聚丙烯复合得到的多层基膜，其复合顺序没有限制，例如可以为聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯基膜等。本公开的聚烯烃基膜可以商购得到。

[0051] 根据本公开，为了进一步提高多孔隔膜的性能，所述聚烯烃基膜的单侧或双侧表面可以具有亚微米陶瓷涂层。其中，所述亚微米陶瓷涂层的材料可以为选自氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2)、氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、氧化铬(ZrO_2)、氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、氢氧化钙($Ca(OH)_2$)、氢氧化铝($Al(OH)_3$)、氢氧化镁($Mg(OH)_2$)、碳化硅(SiC)、硫酸钡($BaSO_4$)、沸石和勃姆石(AlOOH)中的至少一种。采用上述材料的亚微米陶瓷涂层能够进一步提高多孔隔膜的耐热性，所制备的锂离子电池的安全性更好。进一步地，所述亚微米陶瓷涂层的材料的粒径可以为100nm～1μm，优选为100～500nm。

[0052] 本公开第二方面：提供制备本公开第一方面所述的多孔隔膜的方法，该方法包括以下步骤：

[0053] a、获得含有聚合物和有机溶剂的浆料；

[0054] b、将步骤a中的所述浆料涂布于聚烯烃基膜上，得到涂布有浆料的聚烯烃基膜；

[0055] c、采用非溶剂对步骤b中的所述带有浆料的基膜进行喷淋，以使所述非溶剂与所

述有机溶剂相互扩散，得到溶剂扩散后的基膜；

[0056] d、将步骤c中的所述溶剂扩散后的基膜进行烘干。

[0057] 根据本公开，步骤a中，所述浆料可以通过将所述聚合物溶解于有机溶剂中配制得到，为了加速溶解，可以在加热搅拌的条件下进行配制，直到得到澄清透明的浆料。

[0058] 根据本公开，步骤a中，所述聚合物可以为聚偏氟乙烯(PVDF)均聚物和/或聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)共聚物。所述聚合物的重均分子量可以在5万到300万之间，优选20万到150万之间。当聚合物的重均分子量过低时，聚合物将不具备良好的成膜性和对正负极的粘性，而当聚合物的重均分子量过高时，在制备过程中溶解的难度较高且含有聚合物的浆料的粘性过高，给涂布上料过程带来困难。

[0059] 根据本公开，步骤a中，所述有机溶剂可以为选自N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、甲基乙基酮(MEK)、四甲基脲(TMU)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)、磷酸三乙酯(TEP)、乙二醇乙醚、乙二醇醚酯、醋酸正丁酯、环己酮、双丙酮酸、二异丁基酮(DIBK)、乙酰乙酸乙酯、丁内酯、碳酸丙烯酯和邻苯二甲酸二甲酯(DMP)中的至少一种。上述有机溶剂具有较高的沸点，与现有技术中使用的丙酮相比，具有更加安全、挥发少的优点，更加有利于溶剂回收，降低产品的生产成本。

[0060] 根据本公开，步骤a中，所述浆料中聚合物的浓度在较低时即可实现本公开的目的，例如，所述聚合物和有机溶剂的重量比可以为1:(5～50)。当聚合物的用量在上述范围内时，制备得到的多孔隔膜中的所述聚合物多孔粘结层具有较高的孔隙率。

[0061] 根据本公开，不同的有机溶剂种类可以调整所述浆料的粘度及其对非溶剂的亲和性以及表面张力，从而对聚合物多孔粘结层的形貌造成影响。为了制备得到具有多层丝网状交织结构的聚合物多孔粘结层，在本公开的一种可选的实施方式中，步骤a中，所述有机溶剂可以为N-甲基吡咯烷酮和/或二甲基亚砜，这时所述聚合物和所述有机溶剂的重量比可以为1:(10～50)。或者，在本公开的另一种可选的实施方式中，所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或磷酸三乙酯，或者它们中的两种或三种的组合，这时，所述聚合物和所述有机溶剂的重量比可以为1:(15～40)。

[0062] 根据本公开，步骤a中，为了改善聚合物多孔粘结层在聚烯烃基膜表面的铺展稳定性和缩孔问题，所述浆料还可以含有添加剂，所述添加剂例如可以包括有机添加剂和/或无机添加剂，以100重量份的所述浆料为基准，所述添加剂的用量可以为0.1～50重量份。

[0063] 进一步地，所述有机添加剂可以为选自聚乙烯醇(PVA)、聚甲基丙烯酸丁脂(PBMA)、聚甲基丙烯酸甲脂(PMMA)、聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚氧化乙烯(PEO)、聚乙二醇(PEG)、聚氧化丙烯(PPO)、聚氧化乙烯-聚氧化丙烯嵌段共聚物(PPO-PEO-PPO)、聚氯乙烯(PVC)、聚碳酸酯(PC)和聚氧化乙烯-烷烃醇共聚物中的至少一种。以100重量份的所述浆料为基准，所述有机添加剂的用量可以为0.1～10重量份。上述种类的有机添加剂具有较大的表面张力较大，能够缓解聚合物渗入基膜造成的堵孔现象。

[0064] 进一步地，所述无机物添加剂可以为选自氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2)、氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、氧化铬(ZrO_2)、氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、氢氧化钙($Ca(OH)_2$)、氢氧化铝($Al(OH)_3$)、氢氧化镁($Mg(OH)_2$)、碳化硅(SiC)、硫酸钡($BaSO_4$)、沸石和勃姆石(AlOOH)中的至少一种。上述种类的无机添加剂能够大幅改善聚合物多孔粘结层在聚烯烃基膜表面的缩孔问题和铺展情况。更进一步地，所述无机物添加剂的粒径可以为100nm～2μm，优选为

200nm～1μm。如果无机添加剂颗粒粒径太大，则聚合物多孔粘结层的厚度无法控制得较薄，进而会降低所制电池的能量密度；而若无机添加剂颗粒粒径太小，则较易发生团聚现象，使得对应聚合物多孔粘结层的厚度与均匀程度难以控制。以100重量份的所述浆料为基准，所述无机添加剂的用量可以为0.5～40重量份。

[0065] 根据本公开，步骤b中，区别于传统生产工艺的浸涂上料法，本公开是将聚烯烃基膜展开铺平，在将步骤a中的所述浆料均匀涂布于聚烯烃基膜上，得到涂布有浆料的聚烯烃基膜。这样，能够更加精确地控制聚合物多孔粘结层的厚度和面密度，使得产品的一致性更好。所述涂布可以包括刮涂、凹版辊转移涂布、喷雾涂布、丝网印刷和转移涂布中的至少一种。进行所述涂布时，所述聚烯烃基膜的走速可以控制在1～1000m/min，优选为10～500m/min；如果走速过慢，则对于大规模工业生产较为不利，而如果走速过快则在后续的喷淋过程中由于非溶剂的用量较大导致对浆料的冲击力增大，不利于所制备的多孔隔膜的整体均匀性。

[0066] 根据本公开，步骤c中，采用非溶剂对步骤b中的所述带有浆料的基膜进行喷淋，喷淋出来的小液珠与浆料中的有机溶剂接触，以使所述非溶剂与所述有机溶剂彼此向对方发生扩散(置换)，进而发生液液相分离，溶剂和非溶剂置换完全后，得到溶剂扩散后的基膜。与传统的浸没相分离法将整张隔膜一次浸没非溶剂中相比，喷淋的方式能够大大降低非溶剂对隔膜的冲击力，因而不易发生涂层在隔膜表面离皮的现象，隔膜的整体均匀性也能获得较大改善。此外，喷淋的方式相比于浸没式分离不会发生有机溶剂的积累，更有利于得到均一稳定的产品，也更适合连续生产过程。所述喷淋可以通过常规设备实施，例如雾化器。所述喷淋的条件可以包括：所述非溶剂的温度为0～100℃，优选为20～80℃；喷淋的时间为10～3000秒，优选为30～300秒。

[0067] 根据本公开，步骤c中，所述非溶剂是指所述聚合物的不良溶剂，例如可以包括水、醇和酮中的至少一种，优选为水。进一步地，所述醇可以为选自乙醇、乙二醇、甲醇、丙醇、丙三醇、正丁醇、异丁醇和苯甲醇中的至少一种；所述酮可以为选自丙酮、丁酮、2-戊酮、甲基异丁基酮和环己酮中的至少一种。所述非溶剂的用量可以根据所述有机溶剂的用量进行调整，具体地，所述非溶剂与所述有机溶剂的重量比可以为(1～100)：1，如果所述非溶剂的用量太少，则相分离不彻底，使得聚合物多孔粘结层的多孔形貌有二次溶解坍塌的风险；而所述非溶剂的用量过多则不经济且给循环系统造成压力。

[0068] 根据本公开，步骤d中，所述喷淋结束后，浆料中的聚合物在聚烯烃基膜上发生固化形成聚合物多孔粘结层，将所述溶剂扩散后的基膜进行烘干能够去除聚合物多孔粘结层上残留的非溶剂。所述烘干的温度可以为20～150℃，优选为50～120℃。所述烘干的方式可以包括但不限于加热辊烘干、烘箱烘干、微波辐射烘干、热风吹干或恒温恒湿箱烘干等。

[0069] 采用本公开的方法制备多孔隔膜具有多层丝网状交织结构的聚合物粘结多孔层，该层具有较大的孔径与孔隙率，透气性更好，能够对电池正负极形成较强的粘性，提高锂离子电池的循环性能与倍率性能。

[0070] 本公开第二方面，提供一种锂离子电池，包括本公开第一方面所述的多孔隔膜。

[0071] 下面通过实施例对本公开作进一步的说明，但并不因此限制本公开。

[0072] 实施例中，采用德国卡尔蔡司公司生产的Gemini 300型号电镜测定隔膜聚合物多孔粘结层的形貌，测试方法为：裁取一定面积的多孔隔膜，利用喷金仪在表面上镀一层金，

喷金条件为20mA,80s后在电镜下观察,场发射扫描电子显微镜加速电压为7KV。

[0073] 实施例1

[0074] 将3重量份聚偏氟乙烯均聚物(重均分子量为80万)与97重量份作为有机溶剂的二甲基亚砜混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0075] 将单面涂覆有粒径为400nm的亚微米氧化铝涂层的聚乙烯基膜(购自沧州明珠,商品号为RV0059)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后利用30μm的刮刀把上述浆料涂覆在基膜上,基膜的走速为50m/min。将涂覆有浆料的基膜置于雾化器下,经过300秒的非溶剂纯水(60℃)喷淋,非溶剂与有机溶剂的重量比为10,非溶剂与有机溶剂置换并固化后,然后放置于70℃烘箱中干燥,制备得到多孔隔膜,其SEM照片见图1和图2,可见聚合物多孔粘结层具有多层丝网状交织结构,呈均匀纵横交错的树枝状形貌。

[0076] 实施例2

[0077] 将5重量份聚偏氟乙烯均聚物(重均分子量为45万)与作为有机溶剂的47.5重量份N-甲基吡咯烷酮和47.5重量份二甲基亚砜混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0078] 将双面涂覆有粒径为100nm的亚微米氧化铝涂层的聚乙烯基膜(比亚迪RM1工厂生产)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后利用120目的凹版辊把上述浆料涂覆在平铺的多孔聚烯烃基膜上,基膜的走速为500m/min。将涂覆有浆料的基膜置于雾化器下,经过300秒的非溶剂纯水(25℃)喷淋,非溶剂与有机溶剂的重量比为1,非溶剂与有机溶剂置换并固化后,放置于70℃烘箱中干燥,制备得到多孔隔膜,其SEM照片见图3和图4,可见聚合物多孔粘结层具有多层丝网状交织结构,呈均匀纵横交错的树枝状形貌。

[0079] 实施例3

[0080] 将5重量份聚偏氟乙烯均聚物(重均分子量为15万)与作为有机溶剂的47.425重量份N-甲基吡咯烷酮和47.425重量份二甲基亚砜、作为有机添加剂的0.15重量份聚乙烯醇混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0081] 将聚乙烯基膜(购自星源材质,商品号为SW309)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后把上述浆料涂覆在基膜上面,通过挤压辊控制上料厚度,基膜的走速为5m/min。将涂覆有浆料的基膜置于雾化器下,经过300秒的非溶剂纯水(80℃)喷淋,非溶剂与有机溶剂的重量比为100,非溶剂与有机溶剂置换并固化后,放置于70℃烘箱中干燥,制备得到多孔隔膜,其SEM照片见图5和图6,可见聚合物多孔粘结层具有多层丝网状交织结构,呈均匀纵横交错的树枝状形貌。

[0082] 实施例4

[0083] 将5重量份聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(重均分子量为100万)与作为有机溶剂的47.25重量份N-甲基吡咯烷酮和47.25重量份二甲基亚砜、作为无机添加剂的0.5重量份氧化铝(粒径介于300～500nm之间)混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0084] 将单面涂覆有粒径为300nm的亚微米氧化铝涂层的聚乙烯基膜(购自星源材质,商品号为SW3012)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后利用30μm的刮刀把上述浆料涂覆在基膜上,基膜的走速为1000m/min。将涂覆有浆料的基膜置于雾化器下,经过30秒的非溶剂乙醇(25℃)喷淋,非溶剂与有机溶剂的重量比为1,非溶剂与有机溶剂置换并固化后,然后放置于60℃烘箱中干燥,制备得到多孔隔膜,其SEM照片见图7和图8,可见聚合物多孔粘结层具有多层丝网状交织结构,呈均匀纵横交错的树枝状形貌,并且氧化铝可能在聚合物多

孔粘结层上也有可能在其之下。

[0085] 实施例5

[0086] 将5重量份聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(重均分子量为30万)与作为有机溶剂的94.5重量份N-甲基吡咯烷酮、作为无机添加剂的0.5重量份氧化铝(粒径介于300～500nm之间)混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0087] 将单面涂覆有粒径为400nm的亚微米氧化铝涂层的聚乙烯基膜(购自星源材质,商品号为SW309)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后利用30μm的刮刀把上述浆料涂覆在基膜上,基膜的走速为30m/min。将涂覆有浆料的基膜置于雾化器下,经过1000秒的非溶剂乙醇(25℃)喷淋,非溶剂与有机溶剂的重量比为100,非溶剂与有机溶剂置换并固化后,然后通过80℃的加热辊配合80℃热风共同吹干,制备得到多孔隔膜,其SEM照片见图9和图10,可见聚合物多孔粘结层具有多层丝网状交织结构,呈均匀纵横交错的树枝状形貌。

[0088] 实施例6

[0089] 将4重量份聚偏氟乙烯均聚物(重均分子量为75万)与48重量份有机溶剂的N,N-二甲基甲酰胺以及48重量份的N,N-二甲基乙酰胺混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0090] 将单面涂覆有粒径为100nm的亚微米氧化镁涂层的聚丙烯基膜(比亚迪RM1工厂生产)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后利用30μm的刮刀把上述浆料涂覆在基膜上,基膜的走速为50m/min。将涂覆有浆料的基膜置于雾化器下,经过300秒的非溶剂纯水(75℃)喷淋,非溶剂与有机溶剂的重量比为10,非溶剂与有机溶剂置换并固化后,然后放置于70℃烘箱中干燥,制备得到多孔隔膜,其SEM照片与图1类似。

[0091] 实施例7

[0092] 将5重量份聚偏氟乙烯均聚物(重均分子量为75万)与作为有机溶剂的80重量份N,N-二甲基乙酰胺和15重量份磷酸三乙酯混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0093] 将双面涂覆有粒径为500nm的亚微米氧化钛涂层的聚乙烯/聚丙烯复合基膜(购自旭化成,商品号为Celegard)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后利用120目的凹版辊把上述浆料涂覆在平铺的多孔聚烯烃基膜上,基膜的走速为300m/min。将涂覆有浆料的基膜置于雾化器下,经过500秒的非溶剂乙二醇(25℃)喷淋,非溶剂与有机溶剂的重量比为1,非溶剂与有机溶剂置换并固化后,放置于70℃烘箱中干燥,制备得到多孔隔膜,其SEM照片与图5类似。

[0094] 实施例8

[0095] 将5重量份聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(重均分子量为30万)与作为有机溶剂的50重量份N,N-二甲基甲酰胺和30重量份N,N-二甲基乙酰胺、作为有机添加剂的5重量份聚甲基丙烯酸丁脂、作为无机添加剂的10重量份的氧化硅(粒径介于300～500nm之间)混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0096] 将聚乙烯基膜(购自星源材质,商品号为SW309)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后利用30μm的刮刀把上述浆料涂覆在基膜上,基膜的走速为100m/min。将涂覆有浆料的基膜置于雾化器下,经过300秒的非溶剂丙酮(25℃)喷淋,非溶剂与有机溶剂的重量比为10,非溶剂与有机溶剂置换并固化后,放置于70℃烘箱中干燥,制备得到多孔隔膜,其SEM照片与图5类似。

[0097] 实施例9

[0098] 将6重量份聚偏氟乙烯均聚物(重均分子量为75万)与94重量份作为有机溶剂的甲基乙基酮混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0099] 将单面涂覆有粒径为300nm的亚微米氧化铝涂层的聚乙烯基膜(购自星源材质,商品号为SW3012)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后利用30μm的刮刀把上述浆料涂覆在基膜上,基膜的走速为800m/min。将涂覆有浆料的基膜置于雾化器下,经过300秒的非溶剂纯水(0℃)喷淋,非溶剂与有机溶剂的重量比为1,非溶剂与有机溶剂置换并固化后,然后放置于70℃烘箱中干燥,制备得到多孔隔膜,其SEM照片与图1类似。

[0100] 实施例10

[0101] 将5重量份聚偏氟乙烯均聚物(重均分子量为45万)与作为有机溶剂的47.5重量份N-甲基吡咯烷酮和47.5重量份二甲基亚砜混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0102] 将双面涂覆有粒径为800nm的亚微米氧化铝涂层的聚乙烯基膜(比亚迪RM1工厂生产)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后利用120目的凹版辊把上述浆料涂覆在平铺的多孔聚烯烃基膜上,基膜的走速为300m/min。将涂覆有浆料的基膜置于雾化器下,经过500秒的非溶剂纯水(25℃)喷淋,非溶剂与有机溶剂的重量比为1,非溶剂与有机溶剂置换并固化后,放置于70℃烘箱中干燥,制备得到多孔隔膜。

[0103] 对比例1

[0104] 本对比例采用传统的控制蒸发沉淀法制备多孔隔膜,具体方法为:

[0105] 将3重量份聚偏氟乙烯均聚物(重均分子量为80万)与97重量份作为有机溶剂的丙酮混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0106] 将单面涂覆有粒径为400nm的亚微米氧化铝涂层的聚乙烯基膜(购自沧州明珠,商品号为RV0059)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后利用30μm的刮刀把上述浆料涂覆在基膜上,待丙酮挥发完全后放置于70℃烘箱中烘干,制备得到多孔隔膜,其SEM照片见图11和图12,可见该隔膜中的聚合物粘结层较为致密,孔隙率较小。

[0107] 对比例2

[0108] 本对比例采用传统的浸没式相分离法制备多孔隔膜,具体方法为:

[0109] 将3重量份聚偏氟乙烯均聚物(重均分子量为80万)与97重量份作为有机溶剂的二甲基亚砜混合,在常温下搅拌12h得到浆料。

[0110] 将单面涂覆有粒径为400nm的亚微米氧化铝涂层的聚乙烯基膜(购自沧州明珠,商品号为RV0059)平铺在表面光滑平整的玻璃板上,然后利用30μm的刮刀把上述浆料涂覆在基膜上。将涂覆有浆料的基膜浸没与非溶剂纯水中,非溶剂与有机溶剂的重量比为100,非溶剂与有机溶剂置换并固化后,然后放置于70℃烘箱中干燥,制备得到多孔隔膜,其SEM照片见图13和图14,可见该隔膜中的聚合物粘结层较为致密,孔隙率较小。

[0111] 测试例1

[0112] 测试实施例和对比例制备的多孔隔膜的孔径、孔隙率、聚集点的直径和间距、聚合物多孔粘结层的厚度和面密度,结果列于表1。

[0113] 孔径和孔隙率采用BET比表面积测试仪,在液氮条件下进行测试,平均孔径的计算方法为:根据BET比表面积测试结果选取吸附数据,采用BJH函数法,通过软件求得平均孔径结果。

[0114] 聚合物多孔粘结层的厚度采用隔膜测厚仪MahrMillimar C1216,在常温常压下进

行随机选取五个点测其厚度，最终取平均值，减去基膜厚度即为聚合物多孔粘结层的厚度。面密度采用高精密电子天平仪器，在常温常压下进行测试，测试方法为：剪取长20cm，宽20cm大小的多孔隔膜，称取重量后，再减去相同面积基膜的重量，所得重量的差值除以多孔隔膜的面积即得面密度。

[0115] 表1

[0116]

	平均孔径，μm	孔隙率，%	聚合物多孔粘结层厚度，μm	聚合物多孔粘结层面密度，g/m^2
实施例 1	1.23	82	2.6	2.7
实施例 2	0.89	84	3.0	3.3
实施例 3	1.66	80	3.2	4.0
实施例 4	3.92	81	2.2	2.5
实施例 5	9.79	79	3.8	4.4
实施例 6	1.12	80	2.9	3.0
实施例 7	1.78	77	4.4	5.0

[0117]

实施例 8	1.53	81	2.7	3.0
实施例 9	1.17	79	3.5	3.8
实施例 10	0.78	77	3.1	4.4
对比例 1	0.10	23	6.0	7.7
对比例 2	0.07	59	6.2	6.9

[0118] 测试例2

[0119] 测试实施例和对比例制备的多孔隔膜的透气率，结果列于表2。

[0120] 测试方法为：采用型号为4110N的透气度仪，测试100mL空气在一定压力下通过面积为一平方英寸多孔隔膜的时间。

[0121] 表2

[0122]

	透气率，sec/100mL
实施例1	192
实施例2	223
实施例3	234
实施例4	230
实施例5	246
实施例6	218
实施例7	250
实施例8	221
实施例9	253
实施例10	226
对比例1	660

对比例2	527

[0123] 由表2的结果可以看出，本公开的多孔隔膜显示出较好的透气性。

[0124] 测试例3

[0125] 测试实施例和对比例制备的多孔隔膜的离子电导率，结果列于表3。

[0126] 测试方法为：将多孔隔膜裁成直径为17mm的圆片，烘干后，重叠三层，放在两个不锈钢电极之间，吸收足量电解液(电解质为六氟磷酸锂，其浓度为1mol/L，有机溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲基乙基酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)按重量比1:1:1混合得到的混合液)，密封于2016型扣式电池中，采用电化学工作站(上海辰华，CHI 660C)进行交流阻抗实验，交流信号频率范围为0.01Hz至1MHz，正弦波电位幅值为5mV，不锈钢电极直径为1.58cm，不锈钢板与多孔隔膜的接触面积为1.96cm^2，多孔隔膜厚度为0.00407cm，线性与实轴的交点即为多孔隔膜的本体电阻，采用以下公式计算得到多孔隔膜的离子电导率：

[0127] $\sigma=L/(A\cdot R)$，

[0128] 其中，L表示多孔隔膜的厚度，A为不锈钢板与多孔隔膜的接触面积，R为多孔隔膜的本体阻抗。

[0129] 表3

[0130]

编号	本体阻抗(Ω)	离子电导率(mS/cm)
实施例1	5.3	0.39
实施例2	5.5	0.38
实施例3	5.8	0.36
实施例4	5.7	0.36
实施例5	5.8	0.36
实施例6	5.4	0.39
实施例7	5.9	0.35
实施例8	5.7	0.36
实施例9	5.7	0.36
实施例10	5.8	0.36
对比例1	10.1	0.21
对比例2	8.9	0.23

[0131] 由表3可见，本公开的多孔隔膜显示出优异的离子电导率。

[0132] 测试例4

[0133] 测试实施例和对比例制备的多孔隔膜的吸液率，结果列于表4。

[0134] 测试方法为：将多孔隔膜裁成直径为17mm的圆片，干燥，称重后浸入到电解液中24h，然后取出用滤纸吸干膜表面的液体并称量出此时的质量，操作在充满氩气的手套箱中进行。按照以下公式计算吸液率。

[0135] 吸液率(%)＝(Wi-W)/W×100%

[0136] 其中W为多孔隔膜的初始重量，Wi为多孔隔膜在电解液中浸泡了24h后的重量。

[0137] 表4

[0138]

	吸液率,%
实施例1	32
实施例2	35
实施例3	30
实施例4	31
实施例5	29
实施例6	30
实施例7	28
实施例8	31
实施例9	30
实施例10	33
对比例1	17
对比例2	23

[0139] 由表4数据可知,本公开的多孔隔膜的吸液率相较于对比例显著增高。

[0140] 测试例5

[0141] 将实施例1和对比例1的多孔隔膜制备为锂离子电池,制备方法为:在干燥房中,将$LiCoO_2$正极片、石墨负极片和多孔隔膜以卷绕的方式制备$LiCoO_2$/石墨软包聚合物锂离子电池,然后测试多孔隔膜对正负极的粘性和剥离强度。

[0142] 测试方法为:将制备的锂离子电池(经过85℃,4h,1MPa热压)在满电态下进行解剖,采用万能力学试验机测定其剥离力学强度,测定标准参照GBT 2792-2014胶粘带剥离强度的试验方法;并对所得到的正负极极片和隔膜进行拍照。图15和图16分别给出了实施例1和对比例1制备的锂离子电池的正极和负极的剥离强度测试曲线图。可见,本公开的多孔隔膜具有更高的正极剥离强度。

[0143] 测试例6

[0144] 按照测试实施例5中制备$LiCoO_2$/石墨软包聚合物锂离子电池的方法将实施例和对比例的多孔隔膜制备为锂离子电池,采用广州兰奇生产的BK6016型锂离子电池性能测试柜,对制备得到的分容后的锂离子电池进行25℃循环性能测试,具体方法为:将电池分别以0.7C、0.2C充电至4.40V截止;搁置10min,以0.7C或0.2C放至3.0V,如此循环,按照下式计算容量保持率,测试结果列于表5。

[0145] 容量保持率(%)=循环后容量/初始容量

[0146] 表5

[0147]

编号	0.7C 下容量保持率，%		0.2C 下容量保持率，%	
循环周数	100 周	200 周	100 周	200 周
实施例 1	98.9	97.4	100.0	98.8
实施例 2	99.1	98.4	100.0	99.1
实施例 3	98.9	97.3	99.9	98.5
实施例 4	98.5	97.4	100.0	98.7
实施例 5	98.3	96.8	100.0	98.5
实施例 6	98.9	97.6	100.0	99.0
实施例 7	98.1	96.4	100.0	98.3
实施例 8	98.5	97.3	99.9	98.6
实施例 9	98.3	97.1	100.0	98.9
实施例 10	98.6	97.3	99.9	98.5
对比例 1	92.3	87.2	95.6	92.1
对比例 2	93.9	89.3	97.3	94.0

[0148] 表5的结果表明，采用本公开的多孔隔膜制备得到的锂离子电池显示出更为优异的循环性能。

[0149] 测试例7

[0150] 按照测试实施例5中制备$LiCoO_2$/石墨软包聚合物锂离子电池的方法将实施例和对比例的多孔隔膜制备为锂离子电池，采用广州兰奇生产的BK6016型锂离子电池性能测试柜，对制备得到的分容后的锂离子电池进行45℃循环性能测试，具体方法为：将电池以0.7C充电至4.40V截止；搁置10min，以0.7C放至3.0V，如此循环，计算容量保持率，结果列于表6。

[0151] 表6

[0152]

编号	0.7C 下容量保持率，%	
循环周数	100 周	200 周
实施例 1	97.4	96.9
实施例 2	97.5	97.0
实施例 3	97.3	96.7
实施例 4	97.4	96.8
实施例 5	97.4	96.6
实施例 6	97.4	96.8
实施例 7	97.1	96.0
实施例 8	97.2	96.9
实施例 9	97.3	96.9
实施例 10	97.0	96.0
对比例 1	93.2	88.4
对比例 2	92.1	91.0

[0153] 表6结果表明，采用本公开的多孔隔膜制备的锂离子电池显示出更为优异的高温循环性能。由此可见，本公开的多孔隔膜有利于提高电池的高温性能。

[0154] 测试例8

[0155] 按照测试实施例5中制备$LiCoO_2$/石墨软包聚合物锂离子电池的方法将实施例和对比例的多孔隔膜制备为锂离子电池，采用广州兰奇生产的BK6016型锂离子电池性能测试柜，对制备得到的分容后的锂离子电池进行倍率放电性能测试，具体方法为：将电池用0.5C(1C＝2640mA)恒流恒压充电至4.40V，截止电流为0.02C，搁置5min，用0.2C/0.5C/1C/2C/3C/4C放电至3.0V，记录放电容量并计算容量保持率。测试结果列于表7。

[0156] 表7

[0157]

编号	3.0V 放电容量，mAh						3.0V 容量保持率，%					
	0.2C	0.5C	1C	2C	3C	4C	0.2C	0.5C	1C	2C	3C	4C
实施例 1	2632	2606	2582	2491	2385	2118	99.7	98.7	97.8	94.4	90.3	80.2
实施例 2	2634	2617	2597	2523	2443	2234	99.8	99.1	98.4	95.6	92.5	84.6
实施例 3	2619	2603	2588	2502	2364	2037	99.2	98.6	98.0	94.8	89.5	77.2
实施例 4	2627	2606	2589	2506	2403	2177	99.5	98.7	98.1	94.9	91.0	82.5
实施例 5	2620	2596	2587	2487	2355	2020	99.2	98.3	98.0	94.2	89.2	76.5
实施例 6	2633	2605	2588	2498	2385	2120	99.7	98.7	98.0	94.6	90.3	80.3
实施例 7	2615	2588	2558	2502	2329	2052	99.1	98.0	96.9	94.8	88.2	77.7
实施例 8	2630	2601	2590	2512	2401	2206	99.6	98.5	98.1	95.2	90.9	83.6
实施例 9	2628	2593	2586	2523	2377	2115	99.5	98.2	98.0	95.6	90.0	80.1
实施例 10	2625	2603	2572	2483	2368	2098	99.4	98.6	97.4	94.0	89.7	79.5
对比例 1	2510	2428	2372	2266	2076	1730	95.1	92.0	89.8	85.8	78.6	65.5
对比例 2	2525	2487	2416	2252	2130	1815	95.6	94.2	91.5	85.3	80.7	68.8

[0158] 表7表明，采用本公开的多孔隔膜制备的锂离子电池显示出良好的倍率放电性能。

[0159] 以上结合附图详细描述了本公开的优选实施方式，但是，本公开并不限于上述实施方式中的具体细节，在本公开的技术构思范围内，可以对本公开的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本公开的保护范围。

[0160] 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，本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0161] 此外，本公开的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本公开的思想，其同样应当视为本公开所公开的内容。

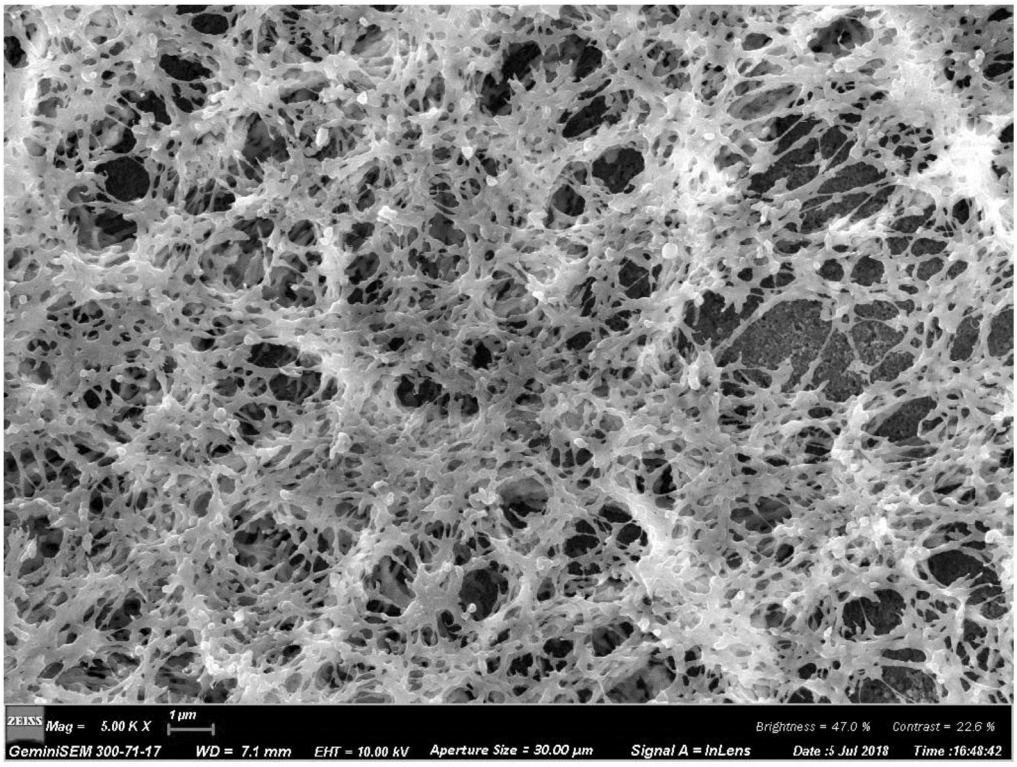

ZEISS Mag = 5.00 K X 1 µm
Brightness = 47.0 % Contrast = 22.6 %
GeminiSEM 300-71-17 WD = 7.1 mm EHT = 10.00 kV Aperture Size = 30.00 µm Signal A = InLens Date :5 Jul 2018 Time :16:48:42

图1

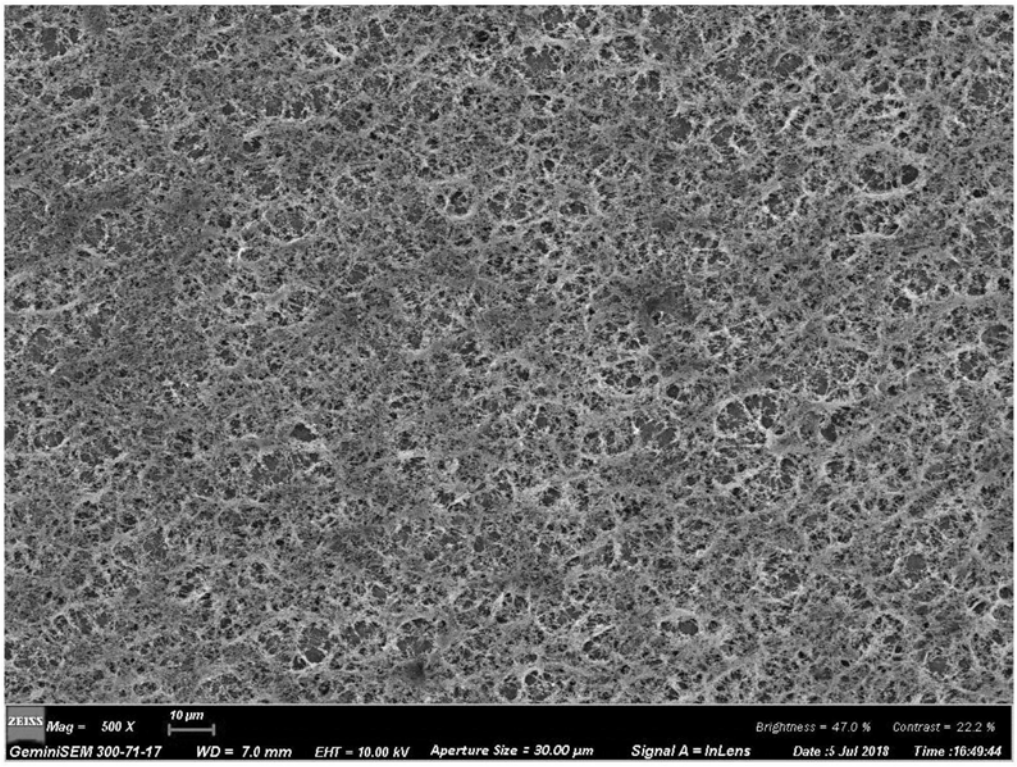

ZEISS Mag = 500 X 10 µm
Brightness = 47.0 % Contrast = 22.2 %
GeminiSEM 300-71-17 WD = 7.0 mm EHT = 10.00 kV Aperture Size = 30.00 µm Signal A = InLens Date :5 Jul 2018 Time :16:49:44

图2

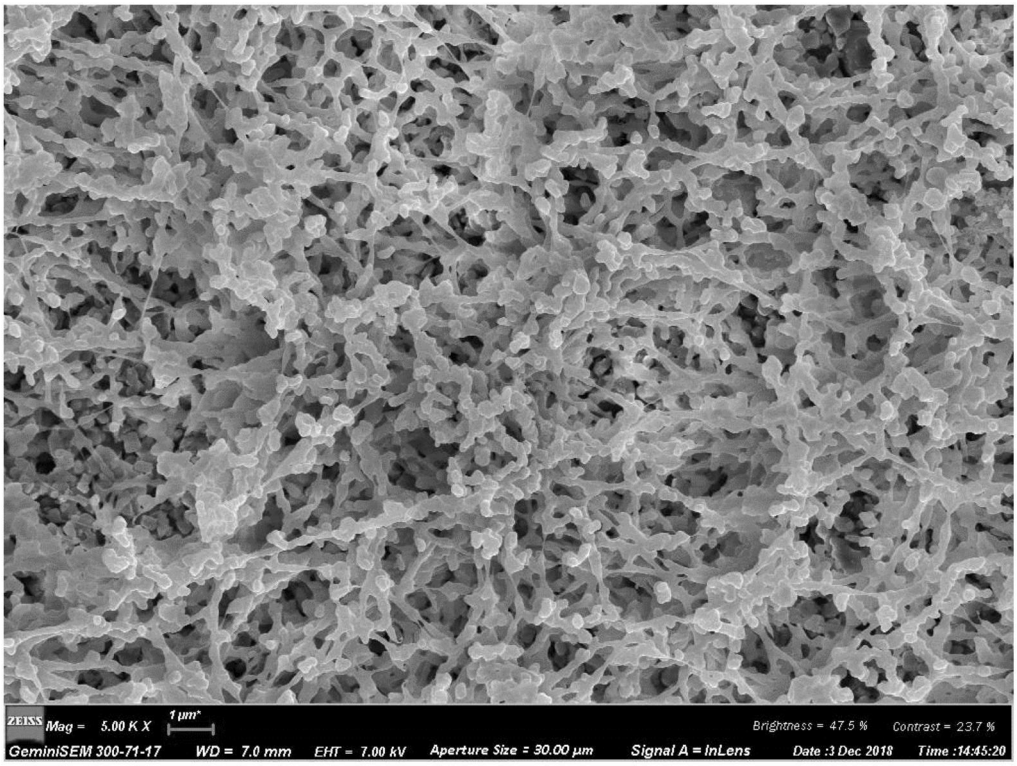

ZEISS Mag = 5.00 K X 1 µm
Brightness = 47.5 %
Contrast = 23.7 %
GeminiSEM 300-71-17
WD = 7.0 mm
EHT = 7.00 kV
Aperture Size = 30.00 µm
Signal A = InLens
Date :3 Dec 2018
Time :14:45:20

图3

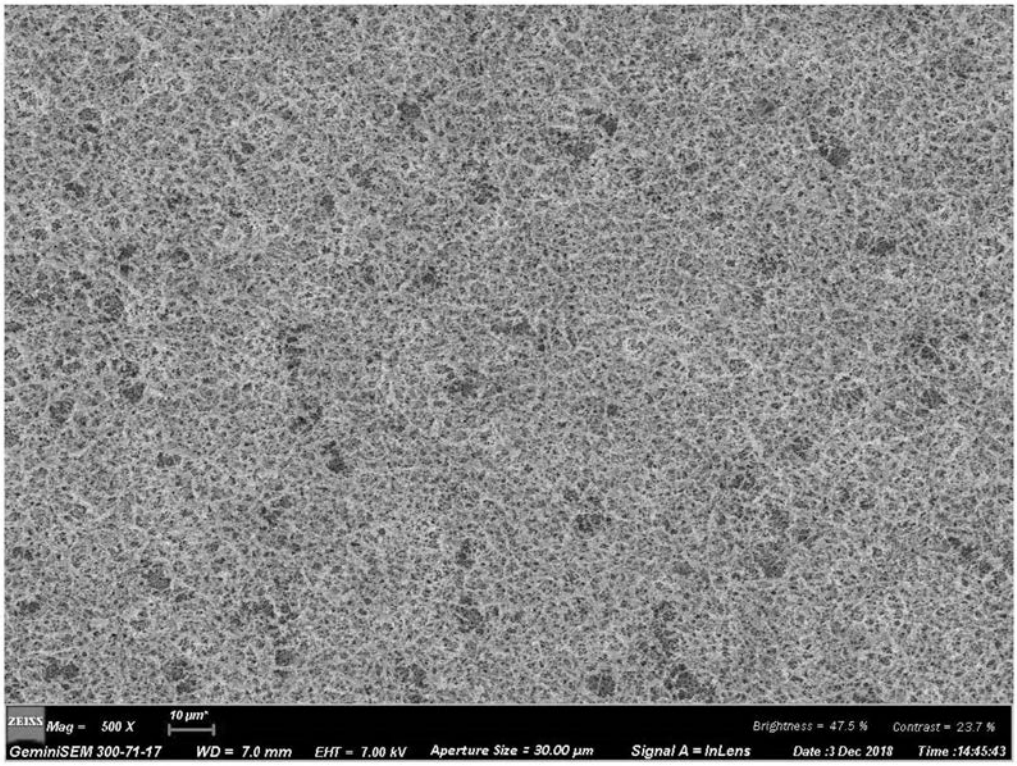

ZEISS Mag = 500 X 10 µm
Brightness = 47.5 %
Contrast = 23.7 %
GeminiSEM 300-71-17
WD = 7.0 mm
EHT = 7.00 kV
Aperture Size = 30.00 µm
Signal A = InLens
Date :3 Dec 2018
Time :14:45:43

图4

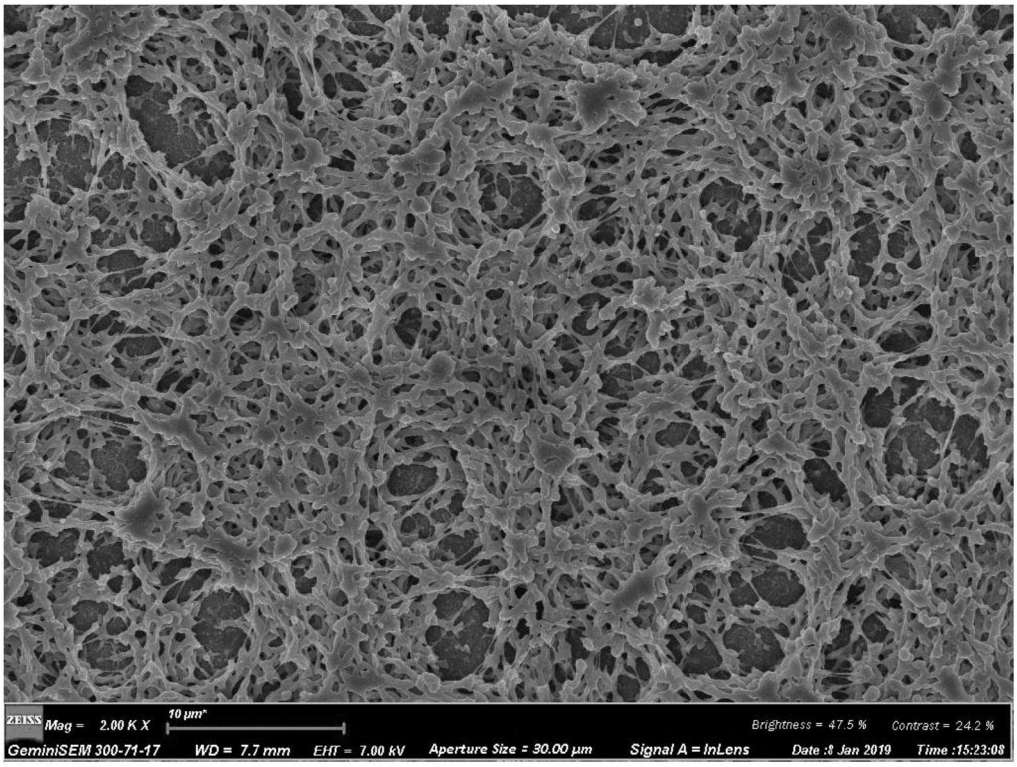

ZEISS Mag = 2.00 K X 10 µm*
Brightness = 47.5 %
Contrast = 24.2 %
GeminiSEM 300-71-17
WD = 7.7 mm
EHT = 7.00 kV
Aperture Size = 30.00 µm
Signal A = InLens
Date :8 Jan 2019
Time :15:23:08

图5

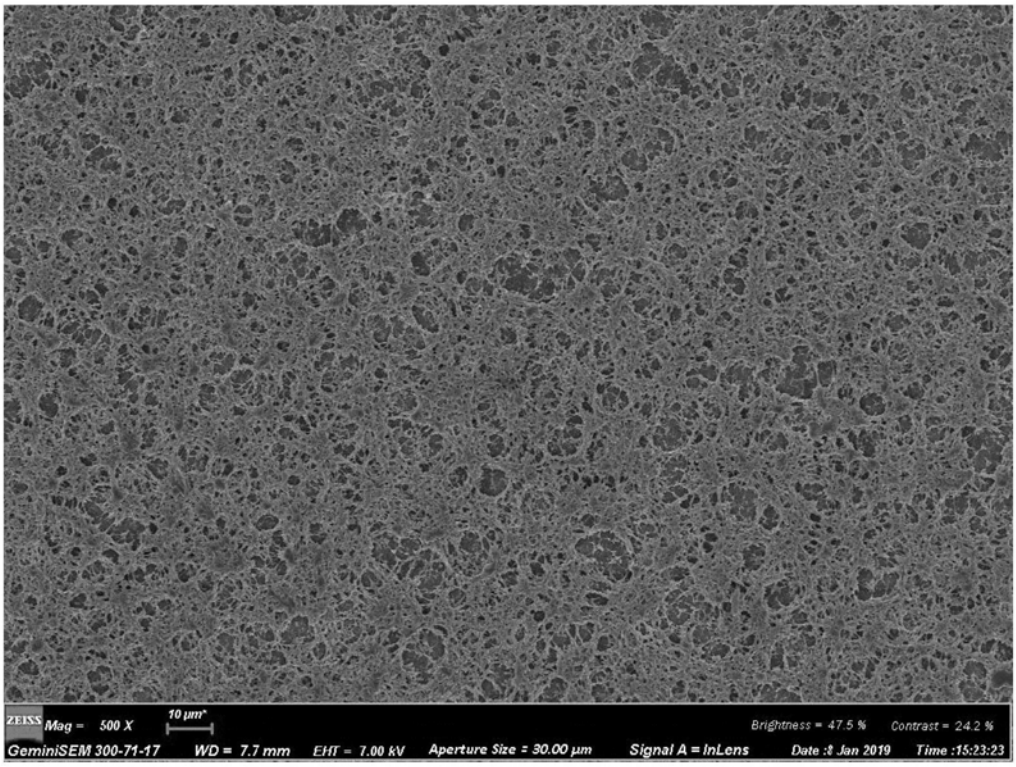

ZEISS Mag = 500 X 10 µm*
Brightness = 47.5 %
Contrast = 24.2 %
GeminiSEM 300-71-17
WD = 7.7 mm
EHT = 7.00 kV
Aperture Size = 30.00 µm
Signal A = InLens
Date :8 Jan 2019
Time :15:23:23

图6

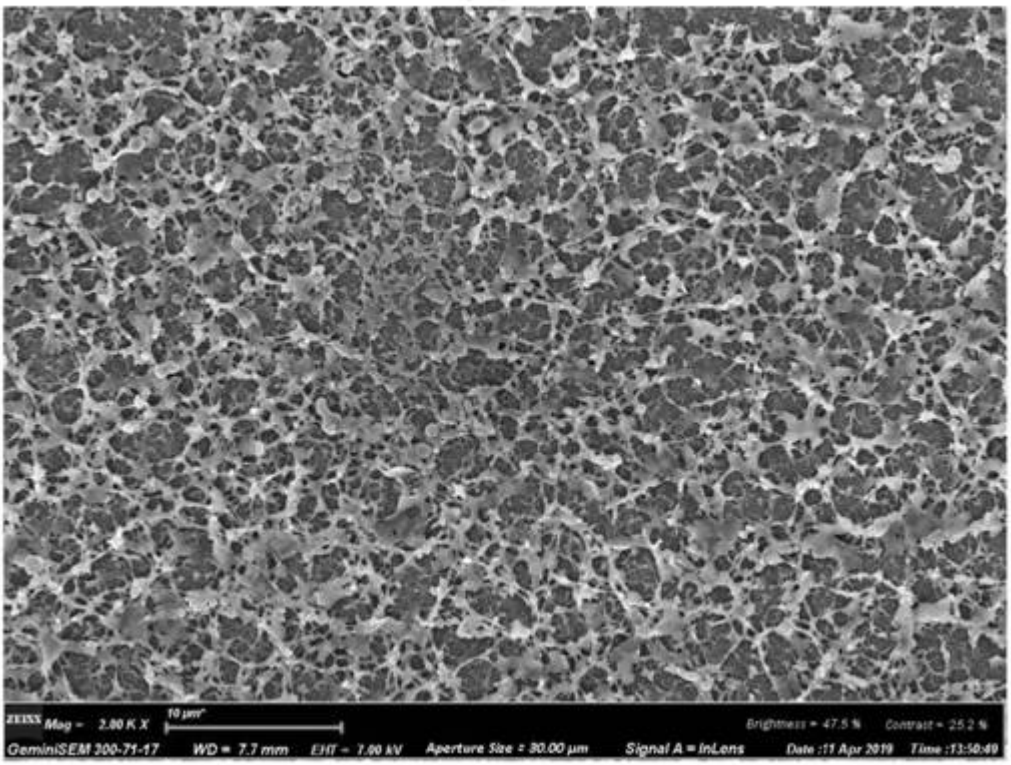

ZEISS Mag = 2.00 K X 10 µm
Brightness = 47.5 %
Contrast = 25.2 %
GeminiSEM 300-71-17 WD = 7.7 mm EHT = 7.00 kV Aperture Size = 30.00 µm Signal A = InLens Date :11 Apr 2019 Time :13:50:49

图7

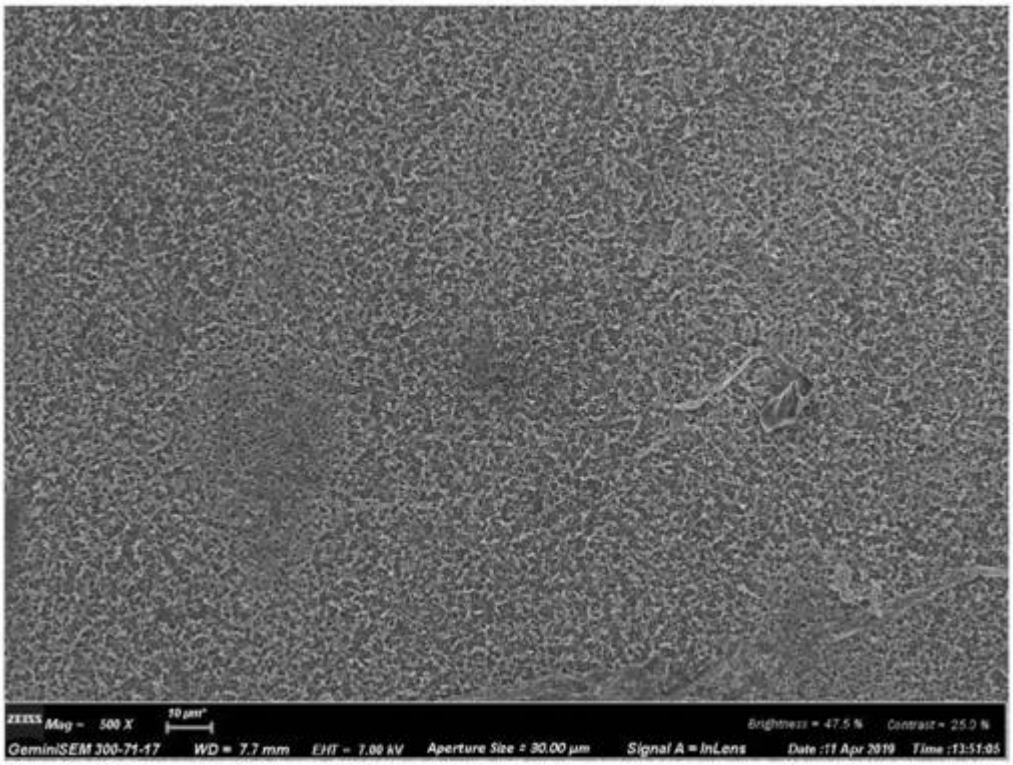

ZEISS Mag = 500 X 10 µm
Brightness = 47.5 %
Contrast = 25.0 %
GeminiSEM 300-71-17 WD = 7.7 mm EHT = 7.00 kV Aperture Size = 30.00 µm Signal A = InLens Date :11 Apr 2019 Time :13:51:05

图8

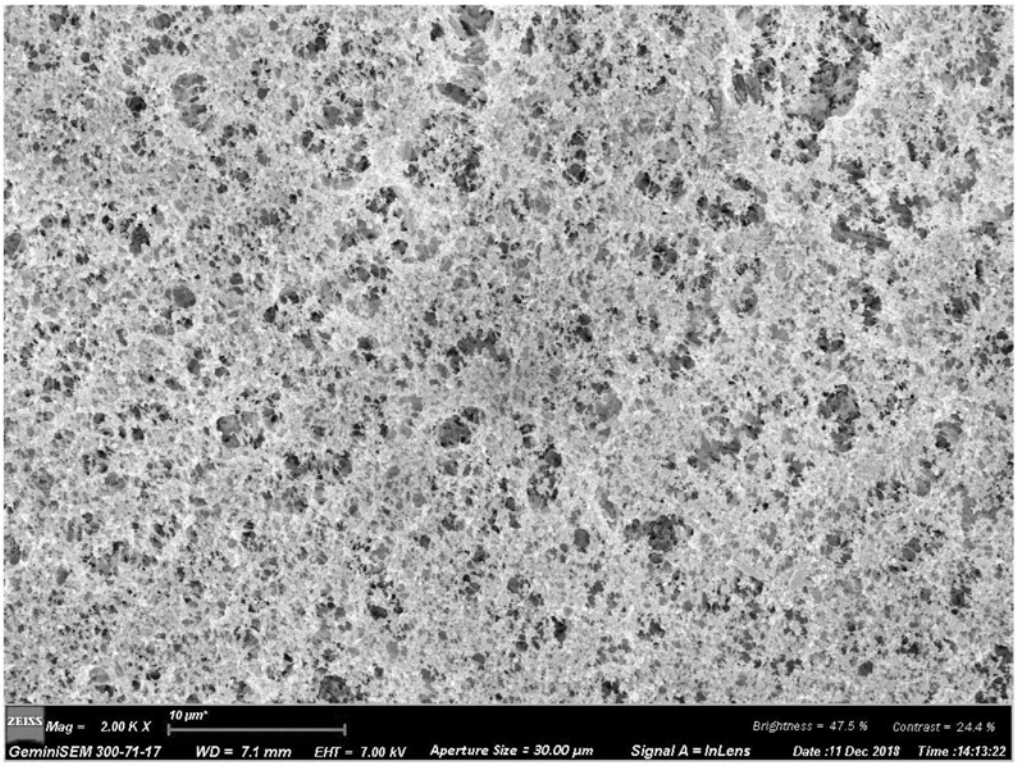

ZEISS Mag = 2.00 K X 10 µm
Brightness = 47.5 % Contrast = 24.4 %
GeminiSEM 300-71-17 WD = 7.1 mm EHT = 7.00 kV Aperture Size = 30.00 µm Signal A = InLens Date :11 Dec 2018 Time :14:13:22

图9

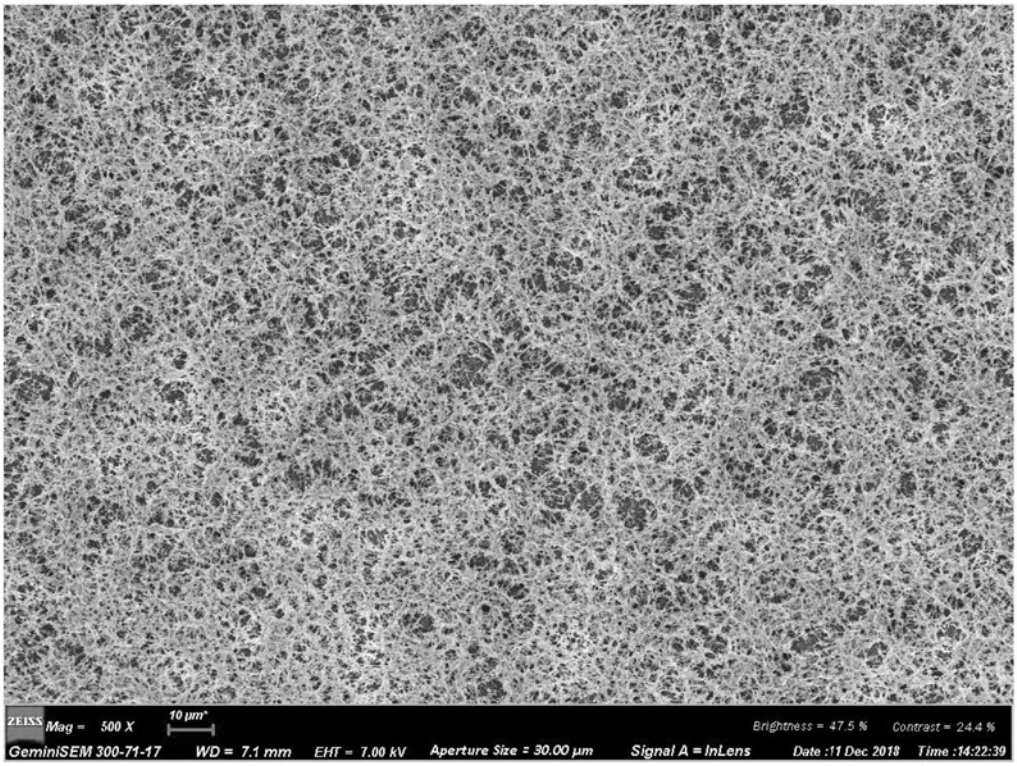

ZEISS Mag = 500 X 10 µm
Brightness = 47.5 % Contrast = 24.4 %
GeminiSEM 300-71-17 WD = 7.1 mm EHT = 7.00 kV Aperture Size = 30.00 µm Signal A = InLens Date :11 Dec 2018 Time :14:22:39

图10

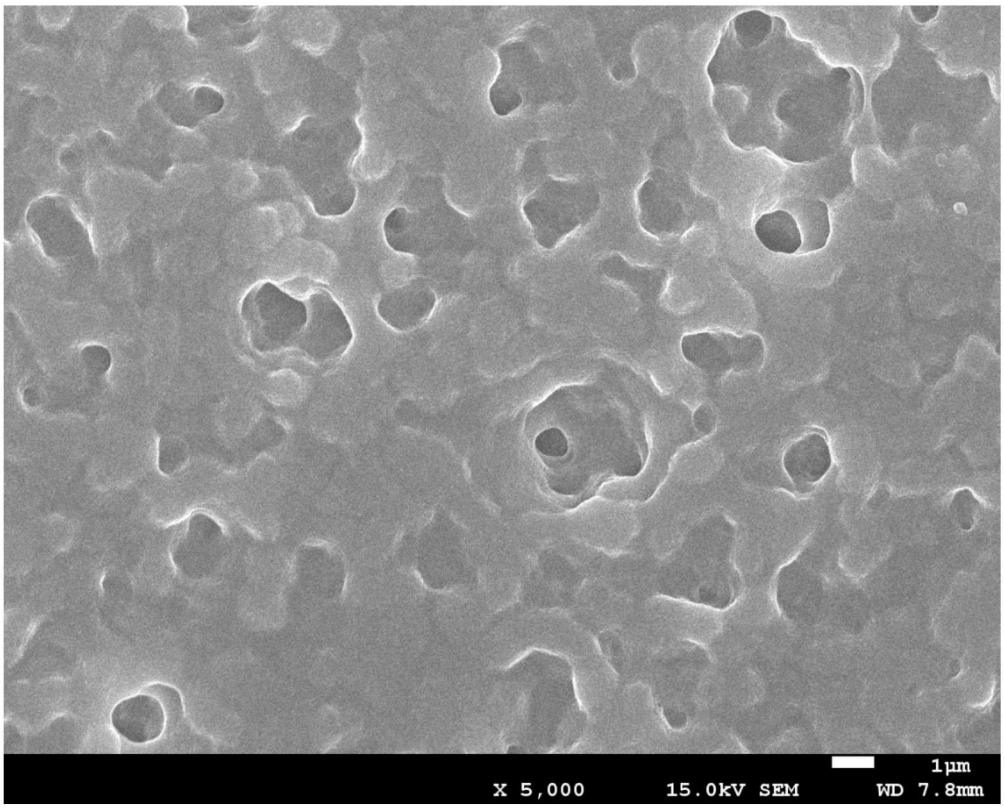


图11

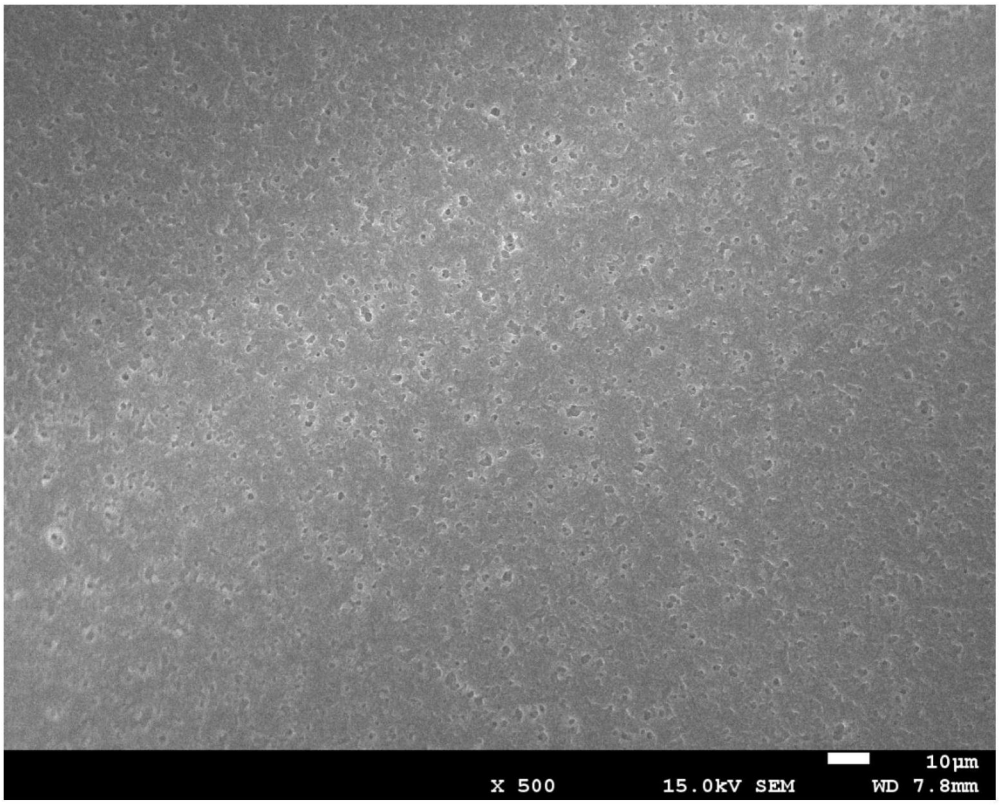

10μm
X 500
15.0kV SEM
WD 7.8mm

图12

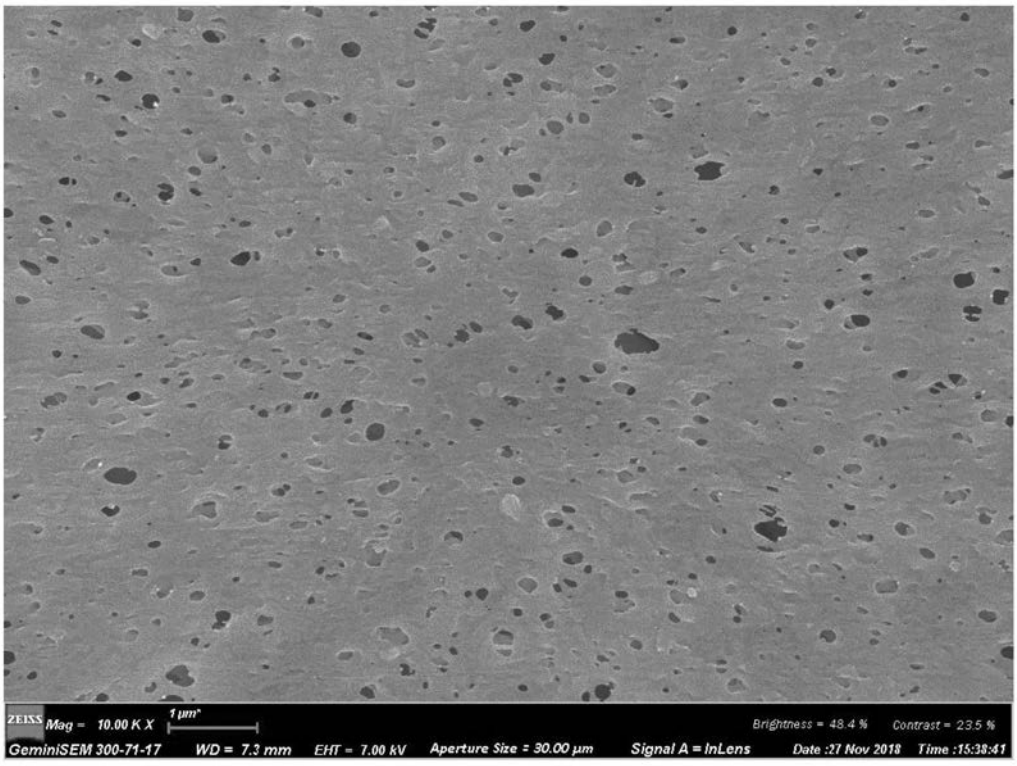

ZEISS Mag = 10.00 K X 1 μm
Brightness = 48.4 %
Contrast = 23.5 %
GeminiSEM 300-71-17
WD = 7.3 mm
EHT = 7.00 kV
Aperture Size = 30.00 μm
Signal A = InLens
Date :27 Nov 2018
Time :15:38:41

图13

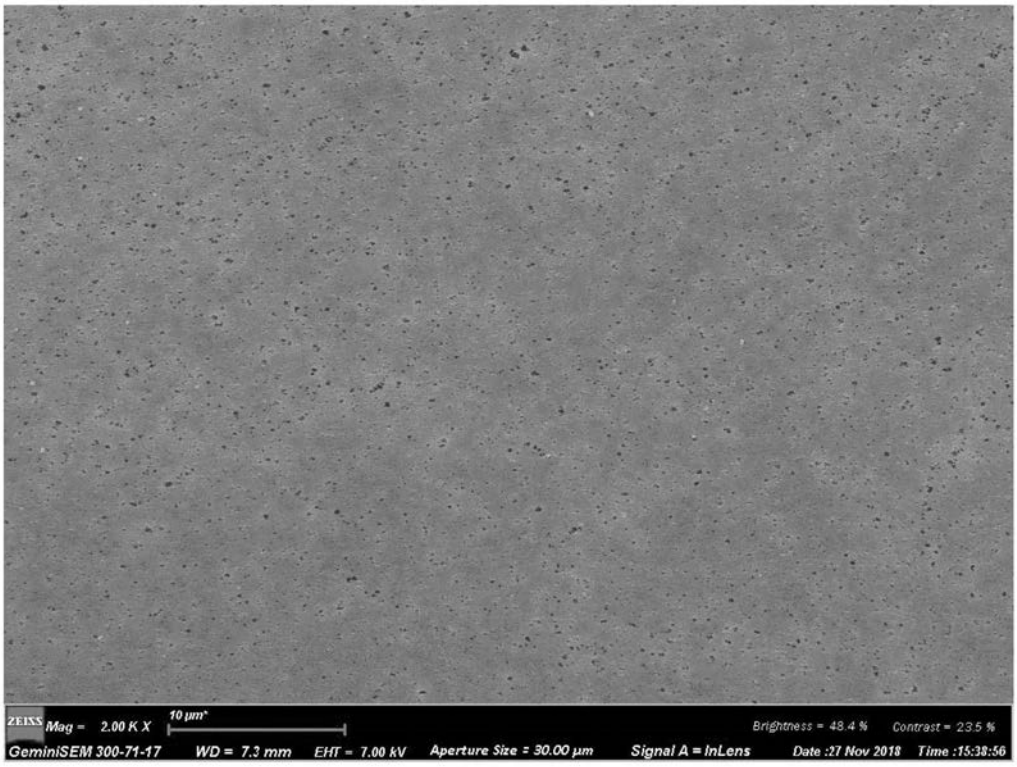

ZEISS Mag = 2.00 K X 10 µm
Brightness = 48.4 %
Contrast = 23.5 %
GeminiSEM 300-71-17 WD = 7.3 mm EHT = 7.00 kV Aperture Size = 30.00 µm Signal A = InLens Date :27 Nov 2018 Time :15:38:56

图14

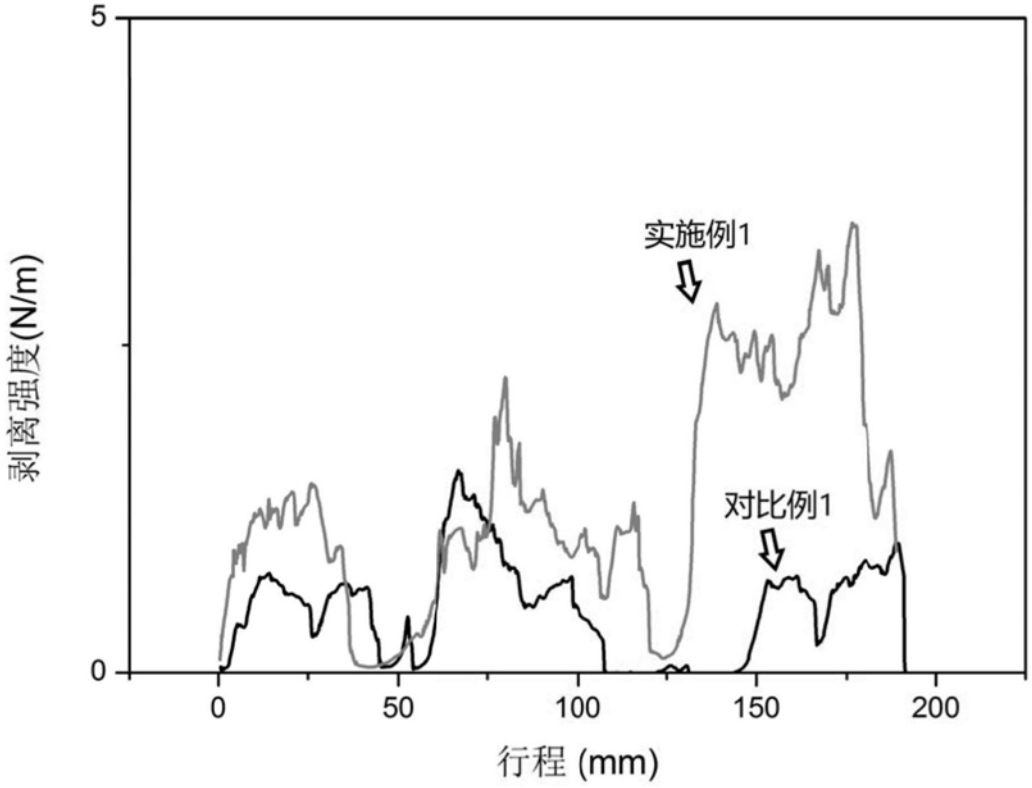

5
0
剥离强度(N/m)
实施例1
对比例1
0
50
100
150
200
行程 (mm)

图15

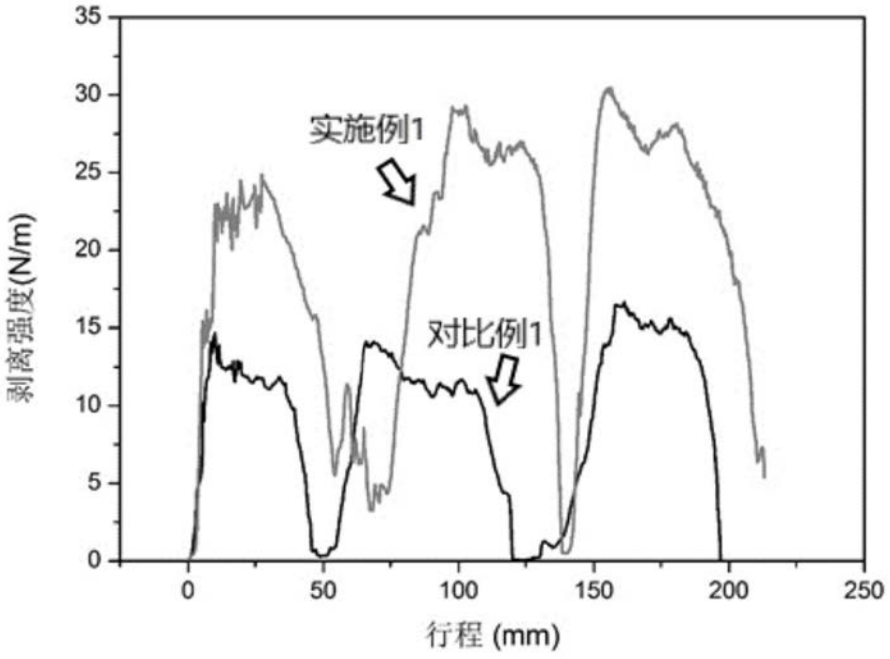


图16