



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101212035 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200610170396.X

(22) 申请日 2006.12.29

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌镇延安路比亚迪工业园

(72) 发明人 李成章 江林 李强 宫清

(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 王凤桐 董占敏

15 行至第 7 页第 2-21 行, 第 11 页第 1 行至第 12 页第 13 行, 第 15 页第 23-28 行、权利要求 1, 2, 18、图 2.

CN 1298209 A, 2001.06.06, 全文.

CN 1725524 A, 2006.01.25, 说明书第 3 页第 5-12 行.

审查员 赵慧

(51) Int. Cl.

H01M 2/16 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1331496 A, 2002.01.16, 说明书第 1 页第 6 行 - 第 3 页最后 1 行, 第 11 页第 1-19 行.

CN 1670989 A, 2005.09.21, 说明书第 3 页第

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

一种电池隔膜及其制备方法

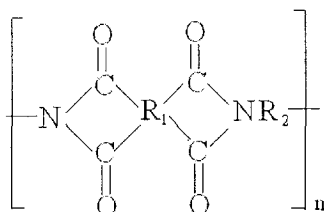
(57) 摘要

一种电池隔膜, 该隔膜包括基材, 基材上包括通孔, 其中, 所述基材含有聚酰亚胺, 所述通孔的孔道内含有聚烯烃。本发明实施例中获得的电池隔膜耐高温性能优异, 加热到 400℃ 高温也不发生破裂; 在 400℃ 的热收缩率均不大于 1.3%, 远小于现有技术中的 5% 的热收缩率; 孔的平均直径和孔隙率均满足导电率要求, 且有合适优良的透气度, 而且热收缩率也远小于现有技术中的电池隔膜, 用本发明提供的电池隔膜制得的电池具有优异的耐高温性能, 即使在 150℃ 高温下也不发生爆炸、冒烟、着火、漏液等不安全现象。

1. 一种电池隔膜, 该隔膜由具有通孔的基材以及所述通孔的孔道内含有的聚烯烃层构成, 所述基材由聚酰亚胺构成, 所述聚烯烃的玻璃化温度为 100-130°C, 所述通孔的直径为 0.01-0.5 微米, 孔隙率为 30-60 体积%, 隔膜的厚度为 12-30 微米。

2. 根据权利要求 1 所述的电池隔膜, 其中, 所述聚酰亚胺与聚烯烃的重量比为 100 : 5-50。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池隔膜, 其中, 所述聚酰亚胺为具有下述结构式的聚酰亚胺:



其中, R_1 和 R_2 相同或不同, 选自脂肪族或芳香族烃基, n 的取值为 50 ~ 10000。

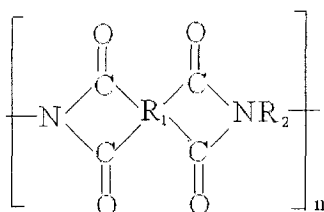
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的电池隔膜, 其中, 所述聚酰亚胺的熔点为 400-700°C。

5. 一种电池隔膜的制备方法, 该方法包括将含有基材、溶剂、成孔物质的溶液成膜, 去除成孔物质, 得到多孔膜, 然后将聚烯烃溶液涂覆于多孔膜上在真空下加热, 其特征在于, 所述基材由聚酰亚胺构成, 基材上的通孔中含有聚烯烃层, 所述聚烯烃的玻璃化温度为 100-130°C, 所述通孔的直径为 0.01-0.5 微米, 孔隙率为 30-60 体积%, 隔膜的厚度为 12-30 微米。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中, 将聚烯烃溶液涂覆于多孔膜上在真空下加热, 加热的温度为 120-180°C, 加热的时间为 4-12 小时。

7. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中, 所述聚酰亚胺与成孔物质的重量比为 100 : 20-60, 所述聚酰亚胺与溶剂的重量比为 8-15 : 100, 所述聚酰亚胺与聚烯烃的重量比为 100 : 5-50。

8. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中, 所述聚酰亚胺为具有下述结构式的聚酰亚胺:



其中, R_1 和 R_2 相同或不同, 选自脂肪族或芳香族烃基, n 的取值为 50 ~ 10000。

9. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中, 所述聚酰亚胺的熔点为 400-700°C。

10. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中, 该方法包括将多元有机羧酸或其衍生物、有机二胺、成孔物质与溶剂混合接触, 得到均一的溶液, 然后将溶液成膜, 然后除去成孔物质, 所述多元有机羧酸或其衍生物为四元有机羧酸、四元有机酰氯、四元有机酸酯或二元有机酸酐。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中, 所述多元有机羧酸或其衍生物与有机二胺的摩尔比为 0.99-1.05 : 1, 所述多元有机羧酸或其衍生物和有机二胺的总量与成孔物质的重量比为 100 : 20-60, 所述溶剂与多元有机羧酸或其衍生物和有机二胺聚酰亚胺的重量

比为 100 : 8-15。

12. 根据权利要求 5 或 11 所述的方法,其中,所述溶剂选自 N-2- 甲基吡咯烷酮、N, N- 二甲基乙酰胺、N, N- 二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、间甲苯酚、四氢呋喃、甲醇中的一种或几种。

13. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,将多元有机羧酸或其衍生物、有机二胺、成孔物质与溶剂混合接触的温度为 0-90℃,接触的时间为 4-24 小时。

14. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,该方法还包括在除去成孔物质之前将除去溶剂后的膜在 270-350℃下加热 1-5 小时。

15. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,所述成孔物质为无机晶须,无机晶须选自硫酸钙晶须、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、硼酸镁晶须、碱式硫酸镁晶须、氢氧化镁晶须、氢氧化铜晶须、氧化硅晶须、氧化铝晶须、氧化镁晶须和氧化锌晶须中的一种或几种,成孔物质以加入溶剂的方式去除,所述溶剂选自水和 / 或有机溶剂的酸性溶液中的一种或几种,或水和 / 或有机溶剂的碱性溶液中的一种或几种。

一种电池隔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明是关于一种电池隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池以其高比能量、高电压、体积小、重量轻、无记忆性等优点,近十年来获得了巨大的发展,已成为通讯类电子产品的主要能源之一,然而,锂离子二次电池也存在着安全隐患。在高温、短路、过充放、振动、挤压和撞击等情况下,将使电池温度升高,进而引发锂离子电池内部物质发生化学反应,如正极材料的热分解、电解液的热分解和负极上 SEI 膜的热分解等反应,上述反应的产物将和溶剂发生更为剧烈的反应,这些反应将释放出大量的热,使体系温度不断上升、电池内压升高,可能造成电池的着火、爆炸。因此,提高锂离子电池安全性是研发锂离子电池的关键。

[0003] 电池隔膜在锂离子电池中起到阻止正负极直接接触短路的作用。为了提高电池的安全性,不仅要求电池隔膜能在常温下阻止正负极直接接触短路,同时还要求在高温下该电池隔膜也能够阻止正负极直接接触短路。但现在常用的电池隔膜,如聚乙烯、聚丙烯很难保证高温下的完整性,炉热等安全测试中经常出现因电池隔膜收缩造成内部短路、引发热失控的问题。因此,提高电池隔膜的耐高温性能是提高锂离子二次电池高温安全性能的关键。

[0004] 锂离子电池的安全性主要由正极材料、电解液-溶剂种类和隔膜性能决定,然而,正极材料、电解液-溶剂及负极上 SEI 膜的热稳定性的提高是很有限的,因此,提高电池隔膜的热稳定性就成为提高电池安全性的重要途径。在较低温度(140℃)下,锂离子电池安全是通过隔膜对电流的遮断功能实现的,因为用作隔膜的玻璃化温度(小于 140℃)聚合物将在 100-140℃之间发生熔化,导致微孔孔道关闭,阻抗迅速增加而使电流遮断。现在常用的聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)隔膜的自闭温度分别为 130-140℃和 170℃左右。在较高温度下,即使隔膜的孔关闭后,由于其他原因导致电池温度继续升高,超过隔膜的耐热温度,隔膜将被完全熔化、破坏,导致正极、负极直接接触而短路,从而引起更加强烈的放热反应,引起电池着火、爆炸。现在常用的电池隔膜如 PE、PP 熔化温度都低于 200℃,无法给电池提供更高温度(200-500℃)下的安全保障。

[0005] 专利 CN 1725524A 公开了一种由层叠了聚烯烃层和耐热层的微多孔膜形成的非水电解质电池用隔膜,耐热层是由熔点为 180℃以上的聚酰胺、聚酰亚胺、或聚酰胺酰亚胺形成。虽然此方法能改善隔膜的热稳定性,然而,由于隔膜的基材仍然是聚烯烃材料,当温度超过聚烯烃材料的熔点时(180℃)时,聚烯烃材料发生熔化,隔膜基材遭到破坏,热膨胀系数的巨大差别将导致依附于聚烯烃基材的耐热层聚合物随之脱落,并且,耐热层聚合物的厚度为 1-4 微米,耐穿刺性能弱于相同材质的厚薄膜(厚度 10-25 微米)。

[0006] CN 1512607A 提供了一种改进的多孔膜,该多孔膜含有乙烯-丙烯-亚乙基降冰片烯三元共聚物,通过三者的交联作用提高强度和耐热性能。但因为使用了超高分子量聚乙烯和降冰片烯提高了成本,而且也是采用传统的热塑性材料 PE/PP 为主,热收缩率相对较

大。

[0007] 目前现有的电池隔膜通常以聚烯烃材料为基材,由于聚烯烃材料的熔点低,因此当温度超过聚烯烃材料时,聚烯烃材料发生融化,隔膜遭到破坏,导致正极、负极直接接触而短路,从而引起更加强烈的放热反应,引起电池着火、爆炸。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种耐热性好、机械强度高、循环性好的电池隔膜及其制备方法。

[0009] 本发明提供一种电池隔膜,该隔膜包括基材和分布在基材上的孔,其中,所述基材含有聚酰亚胺,基材上的孔中含有聚烯烃层。

[0010] 本发明提供一种电池隔膜的制备方法,该方法包括将含有基材、溶剂、成孔物质和聚烯烃的溶液成膜,然后去除成孔物质,其中,所述基材含有聚酰亚胺,基材上的孔中含有聚烯烃层。

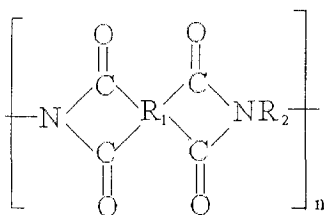
[0011] 本发明提供的电池隔膜由于采用新型耐高温材料聚酰亚胺作为基材,因而具有优异的化学稳定性、耐高温性、良好渗透性、高机械强度。本发明实施例中获得的电池隔膜加热到 400℃ 高温也不发生破裂;电池隔膜在 400℃ 的热收缩率均不大于 1.2%,远小于现有技术中 5% 的热收缩率;且有合适优良的透气度,而且热收缩率也远小于现有技术中的电池隔膜。

具体实施方式

[0012] 本发明提供了一种电池隔膜,该隔膜包括基材和分布在基材上的孔,其中,所述基材含有聚酰亚胺,基材上的孔中含有聚烯烃层。

[0013] 本发明中,所述聚酰亚胺可以是各种重复单元中含有酰亚胺基团的聚合物,优选情况下,所述聚酰亚胺为具有下述结构式的聚酰亚胺:

[0014]



[0015] 其中, R_1 和 R_2 相同或不同,可以为各种脂肪族或芳香族烃基,聚合度的 n 的取值为 50 ~ 10000。

[0016] 本发明所述聚酰亚胺可以用各种方法得到,例如,可以商购得到,优选熔点在 400-700℃ 的芳香族聚酰亚胺,进一步优选,熔点在 500-600℃ 的芳香族聚酰亚胺,也可以通过各种方法制备得到。例如,可以通过多元有机羧酸或其衍生物与有机二胺之间的缩合反应得到。所述多元有机羧酸衍生物选自二元有机酸酐、四元有机酰氯、四元有机酸酯。由于四元有机羧酸、四元有机酰氯、四元有机酸酯与有机二胺反应时会产生小分子化合物,给电池隔膜的制备带来诸多不便,因此,本发明优选所述聚酰亚胺优选为二元有机酸酐与有机二胺的反应产物。所述二元有机酸酐可以是各种饱和和 / 或不饱和二元有机酸酐,所述有机二胺可以是各种含有两个仲氨基的二元胺。本发明优选所述二元有机酸酐和 / 或有机二

胺中含有苯环结构,例如,所述二元有机酸酐可以选自均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4-双(三氟甲基)-2,3,5,6-苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-2,4,5,8-四羧酸二酐、菲-1,8,9,10-四羧酸二酐、苯-1,2,3,4-四羧酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四羧酸二酐中的一种或几种,优选为均苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐中的一种或几种。

[0017] 所述有机二胺选自4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲酮、间苯二胺、对苯二胺、4'-亚甲基双(邻-氯苯胺)、3,3'-二氯二苯胺、3,3'-磺酰基二苯胺、1,5-二氨基萘、2,2'-双(4-氨基苯酚)、4,4'-二氨基联苯、4,4'-亚甲基二苯胺、4,4'-硫基二苯胺、4,4'-亚异丙基二苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、3,3'-二羧基联苯胺、2,4-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯、2,4-二氨基-5-氯甲苯、2,4-二氨基-6-氯甲苯中的一种或几种,优选为4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、4,4'-二氨基二苯甲酮、对苯二胺、4,4'-二氨基联苯中的一种或几种。

[0018] 本发明中,所述聚烯烃层由玻璃化温度在100-130℃的聚烯烃组成,所述聚烯烃可以选自聚乙烯和/或聚丙烯,优选分子量为80000-150000的聚乙烯。聚烯烃层的加入起到闭塞隔膜孔道的作用,当温度超过130℃时,聚烯烃层融化,闭塞孔道,使电池断路,温度不会继续上升,待温度下降后,聚烯烃层凝固,孔道恢复,隔膜恢复正常状态,通过这种结构保证隔膜不会因为温度过高而融化,避免了正极、负极直接接触而短路,从而引起更加强烈的放热反应,引起电池着火、爆炸。

[0019] 本发明中,所述电池隔膜对隔膜的厚度、分布在基材上的孔的大小和孔的密度没有特别的限定,只要能满足锂离子二次电池对电池隔膜的要求即可。优选情况下,所述孔的平均直径优选为0.01-0.5微米,更优选为0.03-0.3微米;所述孔隙率优选为30-60体积%,更优选为40-50体积%;所述隔膜的厚度为12-30微米,更优选为15-24微米。

[0020] 本发明提供的电池隔膜的制备方法包括将含有基材、溶剂、成孔物质的溶液成膜,去除成孔物质,得到多孔膜,然后将聚烯烃溶液涂覆于多孔膜上在真空下加热,冷却分相,其中,所述基材含有聚酰亚胺,基材上的孔中含有聚烯烃层。

[0021] 本发明对聚酰亚胺、成孔物质、溶剂和聚烯烃的加料量没有特别的限定,具体根据电池隔膜所需的孔密度和孔的大小决定。优选情况下,所述聚酰亚胺和成孔物质的重量比为100:20-60,更优选为100:40-50,所述聚酰亚胺与溶剂的重量比为8-15:100,更优选为9-12:100,所述聚酰亚胺与聚烯烃的重量比为100:5-50,进一步优选重量比为100:10-30。

[0022] 本发明选用的聚酰亚胺为熔点在400-700℃的芳香族聚酰亚胺,优选熔点在500-600℃的芳香族聚酰亚胺,也可以通过多元有机羧酸或其衍生物与有机二胺之间的缩合反应得到。

[0023] 因此,本发明提供的电池隔膜的制备方法还可以通过下述方式实现:将多元有机羧酸或其衍生物、有机二胺、成孔物质与溶剂混合接触,得到均一的溶液,然后将溶液成

膜,然后除去成孔物质,所述多元有机羧酸或其衍生物为四元有机羧酸、四元有机酰氯、四元有机酸酯或二元有机酸酐。所述多元有机羧酸或其衍生物与有机二胺的摩尔比为 0.99-1.05 : 1,进一步优选为 1.00-1.02 : 1,所述多元有机羧酸或其衍生物和有机二胺的总量与成孔物质的重量比为 100 : 20-60,优选为 100 : 30-50,所述溶剂与多元有机羧酸或其衍生物和有机二胺聚酰亚胺的重量比为 100 : 8-15,优选为 100 : 9-12。所述多元有机羧酸或其衍生物、有机二胺、成孔物质与溶剂混合接触的温度为 0-90℃,接触的时间为 4-24 小时。

[0024] 所述二元有机酸酐可以选自均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,4,5-萘四羧酸二酐、1,4-双(三氟甲基)-2,3,5,6-苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-2,4,5,8-四羧酸二酐、菲-1,8,9,10-四羧酸二酐、苯-1,2,3,4-四羧酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四羧酸二酐中的一种或几种,优选为均苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐中的一种或几种。

[0025] 所述有机二胺选自 4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲酮、间苯二胺、对苯二胺、4'-亚甲基双(邻-氯苯胺)、3,3'-二氯二苯胺、3,3'-磺酰基二苯胺、1,5-二氨基萘、2,2'-双(4-氨基苯酚)、4,4'-二氨基联苯、4,4'-亚甲基二苯胺、4,4'-硫基二苯胺、4,4'-亚异丙基二苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、3,3'-二羧基联苯胺、2,4-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯、2,4-二氨基-5-氯甲苯、2,4-二氨基-6-氯甲苯中的一种或几种,优选为 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA)、4,4'-二氨基二苯甲酮、对苯二胺、4,4'-二氨基联苯中的一种或几种。

[0026] 所述二元有机酸酐与有机二胺的反应条件和操作方法已为本领域技术人员所公知,在此不再赘述。

[0027] 本发明中,所述成孔物质可以是各种无机晶须,无机晶须选自硫酸钙晶须、钛酸钾晶须、硼酸铝晶须、硼酸镁晶须、碱式硫酸镁晶须、氢氧化镁晶须、氢氧化铜晶须、氧化硅晶须、氧化铝晶须、氧化镁晶须和氧化锌晶须中的一种或几种。

[0028] 所述溶剂可以是各种能同时溶解基材和成孔物质且易于挥发除去溶剂。本发明中,所述溶剂可以是常用的各种强极性非离子溶剂,优选为 N-2-甲基吡咯烷酮 (NMP)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、间甲苯酚、四氢呋喃、甲醇中的一种或几种,更优选为 NMP、DMAC、DMF 中的一种或几种。

[0029] 本发明中,所述成膜的方法可以采用常规方法如干成膜方法和湿成膜方法。例如,可以通过将溶液涂抹成所需厚度。所述涂抹可以通过各种方法实现,例如可以用涂布器。与常规成膜方法一样,将溶液涂抹成所需厚度以后,再将溶剂除去,得到无孔膜,然后将无孔膜中的成孔物质除去即得本发明所述电池隔膜。

[0030] 本发明中,所述除去溶剂的方法和具体操作已为本领域技术人员所公知,优选采用加热的方法将溶剂除去,加热的温度视溶剂的沸点而定。

[0031] 所述成膜的方法可以采用常规方法如干成膜方法和湿成膜方法。例如,可以通过

将溶液涂抹成所需厚度。所述涂抹可以通过各种方法实现,例如可以用涂布器。与常规成膜方法一样,将溶液涂抹成所需厚度以后,得到无孔膜,然后将无孔膜中的成孔物质除去,得到聚酰亚胺多孔膜。

[0032] 当采用二元有机酸酐与有机二胺为原料制备聚酰亚胺基材时,本发明所述电池隔膜的制备方法还包括将脱除溶剂后的无孔膜在除去成孔物质之前先进行酰亚胺化反应,将聚酰胺酸转化为聚酰亚胺。所述酰亚胺化的反应温度为 270-350℃,反应时间优选为 1-5 小时。可以直接升温也可以采用程序式升温使温度升高到 270-350℃,本发明优选采用以 4-8℃ / 分钟的升温速率程序升温至 270-350℃,以使聚酰胺酸充分酰亚胺化,生成所需的聚酰亚胺。

[0033] 本发明中,成孔物质以加入溶剂的方式去除,所述溶剂选自水和 / 或有机溶剂的酸性溶液中的一种或几种,或水和 / 或有机溶剂的碱性溶液中的一种或几种。例如,酸性溶液可以选自盐酸溶液、硫酸溶液、硝酸溶液中的一种或几种,碱性溶液可以选自氢氧化钠和 / 或氢氧化钾溶液。

[0034] 所述除去溶剂的方法和具体操作已为本领域技术人员所公知,优选采用加热的方法将溶剂除去,加热的温度视溶剂的沸点而定。本发明中,除去溶剂的温度为低于溶剂的沸点温度且低于成孔物质的除去温度,更低于基材的玻璃化温度。

[0035] 本发明中,隔膜由聚酰亚胺多孔膜浸吸聚烯烃之后形成,所述聚烯烃由玻璃化温度在 100-130℃ 的聚烯烃组成,对于浸吸的方法没有特别限制,例如,在聚酰亚胺微多孔膜上涂敷作为熔断功能的聚烯烃树脂溶液,然后将此复合隔膜在真空下加热,加热温度为 120-180℃,加热时间为 4-12 小时,使熔融态的聚烯烃进入孔道之中,冷却分相。

[0036] 下面的实施例将对本发明作进一步的描述。

[0037] 实施例 1

[0038] 本实施例用于说明本发明提供的电池隔膜及其制备方法。

[0039] 将 2500 重量份的均苯四甲酸二酐 (PMDA, 溧阳龙沙化工有限公司) 和 2450 重量份二氨基二苯醚 (ODA, 上海试机三厂) 合成出聚酰胺酸溶液;再把 4950 重量份的聚酰胺酸和 1900 重量份的氢氧化镁晶须 (M-HOW, 营口威斯克化学有限公司) 在 49500 重量份的 N, N- 二甲基乙酰胺 (DMAC, 上海经纬化工有限公司) 中混合均匀。然后涂布在玻璃上涂膜,得到厚度为 0.4 毫米的片材,将该片材在 90℃ 下,处理 5 小时去除溶剂,以 6℃ / 分钟的升温速率程序升温至 320℃,加热 3 小时,进行酰亚胺化,得到无机杂化的聚酰亚胺薄膜,该多孔膜的厚度为 15 微米。

[0040] 将该杂化薄膜浸入 pH 为 2 的盐酸水溶液中 4 小时,取出薄膜,用适量去离子水反复冲洗,至无氯离子出现,干燥,得到聚酰亚胺多孔膜。

[0041] 在真空 (90Pa, 160℃) 状态下将 30 重量份的分子量为 100000, 玻璃化温度为 120℃ 的聚乙烯,注入 100 重量份的聚酰亚胺多孔膜中,加热 6 小时除气,再自然冷却到室温,由此得到本发明所述的电池隔膜。

[0042] 实施例 2

[0043] 本实施例用于说明本发明提供的电池隔膜及其制备方法。

[0044] 将 2500 重量份的联苯四甲酸二酐 (溧阳龙沙化工有限公司) 和 2500 重量份二氨基二苯甲酮 (上海试机三厂) 合成出聚酰胺酸溶液;再把 5000 重量份的聚酰胺酸和 2000

重量份的碱式硫酸镁晶须（营口威斯克化学有限公司）在 42000 重量份的 N-2- 二甲基吡咯烷酮（上海经纬化工有限公司）中混合均匀。然后涂布在玻璃上涂膜，得到厚度为 0.4 毫米的片材，将该片材在 90℃ 下，处理 5 小时去除溶剂，以 7℃ / 分钟的升温速率程序升温至 310℃，加热 3 小时，进行酰亚胺化，得到无机杂化的聚酰亚胺薄膜，该多孔膜的厚度为 15 微米。

[0045] 将该杂化薄膜浸入 pH 值为 2 的硫酸水溶液中 4 小时，取出薄膜，用适量去离子水反复冲洗，至无氯离子出现，干燥，得到聚酰亚胺多孔膜。

[0046] 在真空 (90Pa, 150℃ 下) 状态下将 20 重量份的分子量为 100000，玻璃化温度为 120℃ 的聚乙烯，注入 100 重量份的聚酰亚胺多孔膜中，加热 6 小时除气，再自然冷却到室温，由此得到本发明所述的电池隔膜。

[0047] 实施例 3

[0048] 本实施例用于说明本发明提供的电池隔膜及其制备方法。

[0049] 用 2500 重量份的二苯甲酮四甲酸二酐（溧阳龙沙化工有限公司）和 2500 重量份对苯二胺（上海试机三厂）合成出聚酰胺酸溶液；再把 5000 重量份的聚酰胺酸溶液和 1800 重量份的氧化锌晶须（营口威斯克化学有限公司）在 47000 重量份的二甲基亚砷（上海经纬化工有限公司）中混合均匀。然后涂布在玻璃上涂膜，得到厚度为 0.4 毫米的片材，将该片材在 90℃ 下，处理 5 小时去除溶剂，以 5℃ / 分钟的升温速率程序升温至 330℃，加热 2 小时进行酰亚胺化，得到无机杂化的聚酰亚胺薄膜，该多孔膜的厚度为 15 微米。

[0050] 将该杂化薄膜浸入 pH 为 2 的硝酸水溶液中 4 小时，取出薄膜，用适量的去离子水反复冲洗，至无氯离子出现，干燥，得到聚酰亚胺多孔膜。

[0051] 在真空 (90Pa, 150℃ 下) 状态下将 25 重量份的分子量为 100000，玻璃化温度为 120℃ 的聚乙烯溶液注入 100 重量份的聚酰亚胺多孔膜中，加热 6 小时除气，再自然冷却到室温，由此得到本发明所述的电池隔膜。

[0052] 对比例 1

[0053] 按照 CN 1512607A 实施例 1 所述的方法制备电池隔膜，隔膜的厚度为 16 微米。

[0054] 实施例 4-6

[0055] 分别采用下述方法测定实施例 1-3 制得的电池隔膜的孔隙率、孔的平均直径、透气度、厚度、闭合温度 / 熔融温度、耐热性和热收缩性，测定结果如下表 1 所示。

[0056] 孔隙率：采用本领域常规的测试方法测试：从微孔膜上切下一定长度的正方形样本，测量它的体积（立方厘米）和重量（克），按下列公式计算：孔隙率 (%) = $100 \times (1 - \text{重量} / (\text{树脂密度} \times \text{体积}))$

[0057] 孔的平均直径：通过由 Shimadzu Corp 制造的氮吸附 / 脱附型比表面积 / 孔隙分布测试仪 ASAP2010 根据 BJH 法获得的孔直径分布曲线确定。

[0058] 厚度：用手式薄膜测厚仪（型号 CH-1-S，上海六菱仪器厂）直接测量。

[0059] 闭合温度 / 熔融温度：用透气性装置进行测量。在透气性测试过程中，保持进气压力恒定，缓慢升高隔膜温度（小于 1℃ / 分钟），测量气体的透过速率。几乎没有气体透过时的温度就是隔膜的闭合温度。

[0060] 透气度：按照 JIS P8117 测量。

[0061] 热收缩性：将横向长度为 L_0 的电池隔膜自然状态放置在 150℃ 和 400℃ 的烘箱中

分别保持 1 小时,然后测定横向长度 L_1 ,则

[0062]

$$\text{收缩率 (\%)} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100$$

[0063] 耐热性:采用 CN 1512607A 所述耐热隔膜破裂方法测试电池隔膜的耐热性,不同的是电池的升温速率为 10°C / 分钟,升温至 400°C 。

[0064] 对比例 2

[0065] 按照实施例 4-6 所述的方法,测定对比例 1 制得的电池隔膜的孔隙率、孔的平均直径、透气度、厚度、闭合温度 / 熔融温度、耐热性和热收缩性,测定结果如下表 1 所示。

[0066] 表 1

[0067]

实施例编号	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 2
厚度 (微米)	15	15	15	16
孔的平均直径 (微米)	0.305	0.298	0.302	0.246
孔隙率 (体积%)	50	48	47	48
透气度 (秒 / 100cc)	420	400	370	350
热收缩率 (400°C , %)	1.2	1.2	1.2	5
隔膜热破裂 (400°C)	无破裂	无破裂	无破裂	破裂

[0068] 从上表 1 中给出的结果可以看出,本发明实施例中获得的电池隔膜耐高温性能优异,加热到 400°C 高温也不发生破裂;在 400°C 的热收缩率均不大于 1.3%,远小于现有技术中的 5% 的热收缩率;孔的平均直径和孔隙率均满足导电率要求,且有合适优良的透气度,而且热收缩率也远小于现有技术中的电池隔膜。

[0069] 实施例 7-9

[0070] 以实施例 1-3 制得的电池隔膜制成 LP043450 型号电池,对上述电池进行高温性能测试,所述高温性能测试为 150°C 炉热测试, 150°C 炉热测试的方法为将上述电池进行 1C 充电到 100% 充电态,放置在烘箱中,烘箱温度以 5°C / 分钟从室温升高到 150°C ,其中电池电压跌落大于 0.2 伏视为短路。测试结果如表 2 所示。

[0071] 对比例 3

[0072] 按照实施例 7-9 所述的方法,以对比例 1 制得的电池隔膜制成 LP043450 型号电池,进行高温性能测试,结果如表 2 所示。

[0073] 表 2

[0074]

隔膜来源	短路情况	热失控情况
实施例 1	未短路	没有爆炸、冒烟、着火、漏液
实施例 2	未短路	没有爆炸、冒烟、着火、漏液
实施例 3	未短路	没有爆炸、冒烟、着火、漏液
对比例 1	短路	爆炸

[0075] 从上表 2 的结果可以看出,用本发明提供的电池隔膜制得的电池具有优异的耐高温性能,即使在 150°C 高温下也不发生爆炸、冒烟、着火、漏液等不安全现象。