



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102251307 B

(45) 授权公告日 2013.05.08

(21) 申请号 201110147725.X

(22) 申请日 2011.05.30

(73) 专利权人 中国科学院青岛生物能源与过程研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路189号

(72) 发明人 崔光磊 刘志宏 江文 姚建华
韩鹏献 徐红霞

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 周长兴

(51) Int. Cl.

D01F 6/74 (2006.01)

D01D 5/00 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101473080 A, 2009.07.01,

CN 101974828 A, 2011.02.16,

JP 2004-308031 A, 2004.11.04,

KR 2003-0089657 A, 2003.11.22,

CN 101139746 A, 2008.03.12,

CN 101603213 A, 2009.12.16,

王素琴等. 聚酰亚胺纳米纤维碳化及其储电性能研究. 《江西师范大学学报(自然科学版)》. 2007, 第31卷(第04期), 331-335.

胡建聪. 高压静电纺丝法制备聚酰亚胺超细纤维无纺布膜. 《弹性体》. 2009, 第19卷(第01期), 35-37.

王岩等. 静电纺聚酰亚胺非织造布的制备与表征. 《合成纤维》. 2007, (第02期), 5-7, 11.

审查员 阚泓

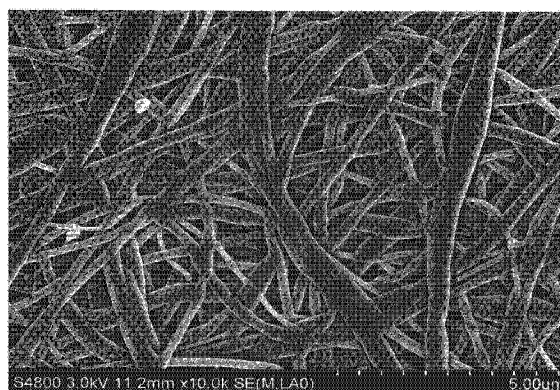
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

聚酰亚胺基纳米纤维膜及制法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种可以用于锂离子二次电池隔膜的聚酰亚胺基纳米纤维膜,由直径为20-500纳米的聚酰亚胺纳米纤维构成,膜厚度为15-100微米,膜透气率为10-500秒;膜上下表面及内部孔分布对称而均匀,平均孔径为100纳米,拉伸强度为100-250兆帕。本发明还公开了聚酰亚胺基纳米纤维膜的制备方法。使用本发明作为锂离子二次电池隔膜的耐热性能好,即使在150℃也不会发生电池短路现象,因而本发明提供的电池隔膜特别适用于大容量和动力锂离子电池中。



CN 102251307 B

1. 一种聚酰亚胺基纳米纤维膜,由直径为 20-500 纳米的聚酰亚胺纳米纤维构成,膜的厚度为 15-100 微米,膜的透气率为 10-500 秒;膜上下表面及内部孔分布对称而均匀,平均孔径为 100 纳米,拉伸强度为 100-250 兆帕。

2. 一种制备聚酰亚胺基纳米纤维膜的方法,采用静电纺丝对聚酰胺酸溶液进行纺丝,该纺丝用 1-10 兆帕机械辊压压实 5-30 分钟后,热亚胺化处理将纺丝中的聚酰胺酸转化为聚酰亚胺,得到聚酰亚胺纳米纤维膜;

聚酰胺酸溶液是采用二元有机酸酐与有机二胺在溶剂中进行缩合反应制备,其中二元有机酸酐与有机二胺的摩尔比为 0.8-1.2,溶剂加入量是二元有机酸酐和有机二胺的总重量的 4.5-10 倍,缩合反应的温度为 0-25℃。

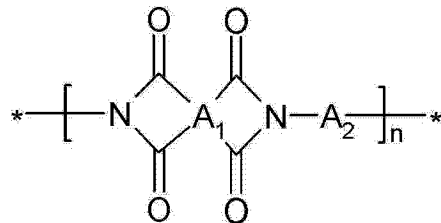
3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其中,静电纺丝的纺丝针头内径为 0.8-2.0 毫米,电压为 100 伏-30 千伏,针头与接受电极的距离为 10-30 厘米,纺丝液流量大于 0.1 毫升/小时。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其中,所述的二元有机酸酐为:均苯四甲酸二酐、联苯四酸二酐、二苯酮四酸二酐、氧联苯四甲酸二酐、双酚 A 二醚二酐或异丙基二苯酐;

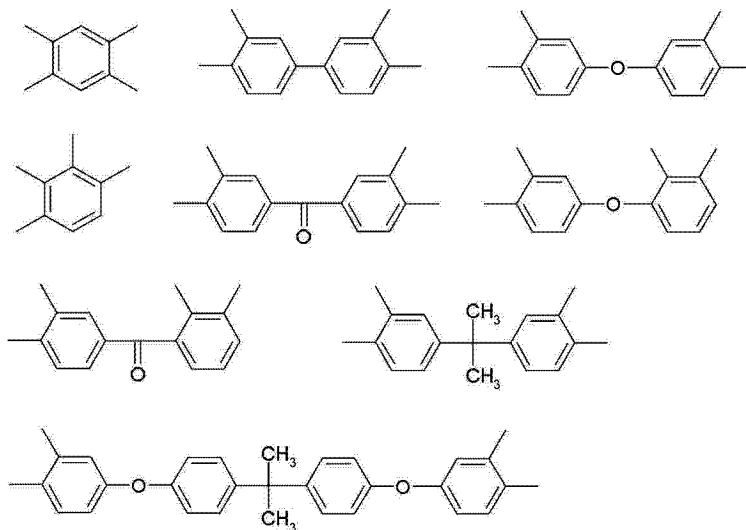
所述有机二胺为:4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、对苯二胺、间苯二胺、3,3'-二苯砜二胺、4,4'-二苯砜二胺、异丙基二苯胺、联苯二胺或 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷;

所述的溶剂为:N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、间甲酚或二甲基亚砷。

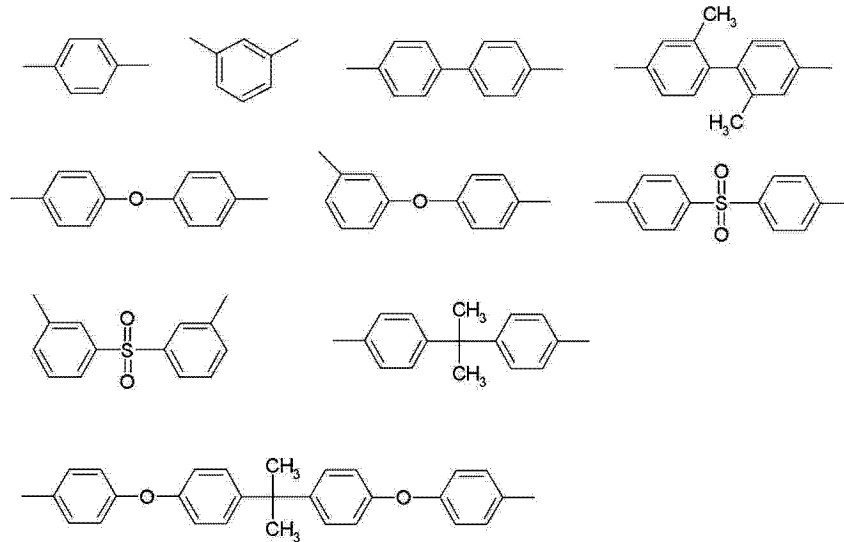
5. 根据权利要求 2 中所述的制备方法,其中,聚酰亚胺具有下述结构式



其中, A₁ 为如下结构的芳基:



所述的二胺可以是具有 NH₂-A₂-NH₂ 表示的结构二胺, A₂ 为如下结构的芳基:



聚合度 n 为 50-10000, 相应聚酰胺酸的特性粘数为 1.0-3.0 分升/克, 聚酰亚胺的热分解温度为 420°C 以上。

6. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其中, 热亚胺化处理是在氮气、氩气或真空条件下梯度升温, 梯度升温为: 100-200°C 保持 0.5-1.5 小时, 180-250°C 保持 0.5-1.5 小时, 230-280°C 保持 0.5-1.5 小时, 260-350°C 保持 0.5-1.5 小时。

聚酰亚胺基纳米纤维膜及制法和应用

技术领域

- [0001] 本发明涉及一种聚酰亚胺基纳米纤维膜。
- [0002] 本发明还涉及上述聚酰亚胺基纳米纤维膜的制备方法。
- [0003] 本发明还涉及上述聚酰亚胺基纳米纤维膜在锂离子二次电池中的应用。

背景技术

[0004] 锂离子二次电池以其高比容量,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,但是对于使用液体电解质的锂离子二次电池来说,在某些时候,锂离子电池容易出现冒烟,着火,爆炸,甚至造成人员受伤等安全隐患,使得高容量和动力锂离子电池还没有广泛应用,因而提高锂离子电池安全性能是研发锂离子二次电池的关键。

[0005] 锂离子二次电池的安全对策之一是使电流遮断,其中电池隔膜起到重要的作用,具有多孔结构的聚合物的隔膜在较高温度下发生熔化,从而导致多孔结构的关闭,阻抗迅速增加而使电流遮断,该温度称为遮断温度(shut-down),又称自闭温度。此外,隔膜的孔关闭后,如果电池温度继续升高,超过隔膜的耐热温度时,隔膜会发生熔化,破坏,导致正极,负极直接接触而短路,此温度称为膜破坏温度(break-out)。现在常用的电池隔膜如聚乙烯(PE),聚丙烯(PP)由于熔化温度低于200°C(如PE隔膜的自闭温度为135-140°C,PP隔膜的自闭温度为170°C左右),在某些情况下,例如外部温度过高,放电电流过大或者电解液受热过程中的热惯性的情况下,即使电流被遮断,电池的温度也有可能继续升高,因此隔膜可能完全被破坏而导致电池短路,从而导致电池爆炸或着火。另外,单向拉伸的PE隔膜和PP隔膜,在横向上的拉伸强度也比纵向上拉伸强度的差很多,在电池叠片或受到意外冲击的情况下,存在膜破裂的隐患。因此,采用PE隔膜和PP隔膜的安全性较低。

[0006] 高容量和高功率电池内部热量增大和温度升高的因素很多,因此提高电池的耐高温性能变得尤其重要。采用PE隔膜和PP隔膜的安全性能已经不能满足这种需要,因而需要耐热性能更好的高分子隔膜材料。CN101000951A公开了一种聚酰亚胺基隔膜的制备方法,该方法采用重均分子量为1000-50000的聚己内酯,环氧丙烷,聚甲基苯乙稀,聚苯乙烯为成孔剂来制备多孔的耐高温聚酰亚胺隔膜。CN101355143A公开一种高强度聚酰亚胺基隔膜的制备方法,在配方中另外添加了无机晶须或正硅酸酯。所添加的晶须包括硫酸钙晶须,钛酸钾晶须,硼酸铝晶须等,正硅酸酯包括正硅酸甲酯,正硅酸乙酯,正硅酸丙酯和正硅酸丁酯中的一种或几种。CN101659753A公开了一种拉伸的聚酰亚胺基隔膜的制备方法,本发明采用碱土金属元素的氢氧化物,氢氧化铝,碱金属的磷酸盐为成孔剂,凝固液为盐酸,硫酸水溶液或磷酸水溶液等。将形成的聚酰胺酸膜拉伸并亚胺后得到拉伸的聚酰亚胺基隔膜。CN101304082A公开了一种复合隔膜的制备方法,制备方法包括:将聚酰亚胺的前驱体与溶液混合反应成低聚物或纺丝后成多孔膜,并在大于200°C下转换成聚酰亚胺或含有聚酰亚胺成分的多孔膜。CN101665580A报道了一种锂离子二次电池用聚酰亚胺基多孔隔膜的制备方法,采用的成孔物质为苯甲酸多元醇酯,苯二甲酸二烷基酯,多元酸烷基酯,烷基磺酸苯酯,氯化石蜡和环氧大豆蛋白等,该方法制备的隔膜,成品率高。CN101752540A公

开了一种锂离子二次电池用聚酰亚胺基多孔隔膜,该隔膜包括第一表面,第二表面,第三表面,且三个表面中的孔道相互曲折贯通。成孔原理采用碱金属盐-酸凝固液或苯甲酸多元醇酯-热挥发等多种成孔原理。JP11310658A2 公开了一种聚酰亚胺多孔膜及其制备方法,包括将聚酰胺酸溶液膜与常用的聚烯烃多孔膜层压复合的方法获得 0.01-10 微米的多孔聚酰亚胺膜。该聚酰亚胺隔膜在高温时仍然存在危险。

[0007] 近十年,由于纳米技术的快速发展,静电纺丝技术也引起世界各国研究学者的关注,并逐渐成为世界上用得最普遍生产纳米纤维的方法,聚偏氟乙烯 (PVdF) 电纺纳米纤维膜已经作为隔膜应用到锂电池上。PVdF 纳米纤维膜具有较高摄取电解质溶液的能力 (320% -350%) 和高的离子导电性 ($1.7 \times 10^{-3} \text{S/cm}$, 0°C)。同样采用静电纺丝法制备的 PAN 和 PVDF-HFP 等纳米无纺布也广泛用于锂离子电池隔膜的研究。

[0008] 以上的隔膜制备方法都是在基板上涂膜,然后采用溶剂交换或热挥发成孔物质而制备成的多孔膜,该类膜是一种典型的非对称膜,即膜的上表面和下表面的孔分布和孔结构是不一样的。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种聚酰亚胺基纳米纤维膜。

[0010] 本发明的又一目的在于提供一种制备上述聚酰亚胺基纳米纤维膜的方法。

[0011] 为实现上述目的,本发明提供的聚酰亚胺基纳米纤维膜,由直径为 20-500 纳米的聚酰亚胺纳米纤维构成,膜的厚度为 15-100 微米,膜的透气率为 10-500 秒;膜上下表面及内部孔分布对称而均匀,平均孔径为 100 纳米,拉伸强度为 100-250 兆帕。

[0012] 本发明提供的制备上述聚酰亚胺基纳米纤维膜的方法,采用静电纺丝对聚酰胺酸溶液进行纺丝,该纺丝用机械辊压压实后,热亚胺化处理将纺丝中的聚酰胺酸转化为聚酰亚胺,得到聚酰亚胺纳米纤维膜;

[0013] 聚酰胺酸溶液是采用二元有机酸酐与有机二胺在溶剂中进行缩合反应制备,其中二元有机酸酐与有机二胺的摩尔比为 0.8-1.2,溶剂加入量是二元有机酸酐和有机二胺的总重量的 4.5-10 倍,缩合反应的温度为 $0-25^\circ\text{C}$ 。

[0014] 所述的制备方法,其中,静电纺丝的纺丝针头内径为 0.8-2.0 毫米,电压为 100 伏-30 千伏,针头与接受电极的距离为 10-30 厘米,纺丝液流量大于 0.1 毫升/小时。

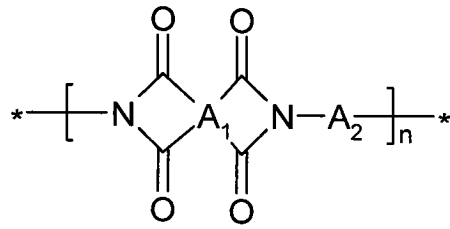
[0015] 所述的制备方法,其中,所述的二元有机酸酐为:均苯四甲酸二酐 (PMDA)、联苯四酸二酐 (S-BPDA)、二苯酮四酸二酐 (BTDA)、氧联苯四甲酸二酐 (ODPA)、双酚 A 二酐二酐 (BPADA) 或异丙基二苯酐 (IPDA);

[0016] 所述有机二胺为:4,4'-二氨基二苯醚 (4,4'-ODA)、3,4'-二氨基二苯醚 (3,4'-ODA)、对苯二胺 (PDA)、间苯二胺 (MDA)、3,3'-二苯砜二胺 (SDA)、4,4'-二苯砜二胺 (SDA)、异丙基二苯胺 (IPDA)、联苯二胺 (BPDA) 或 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷 (BAPP);

[0017] 所述的溶剂为:N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、间甲酚或二甲基亚砷。

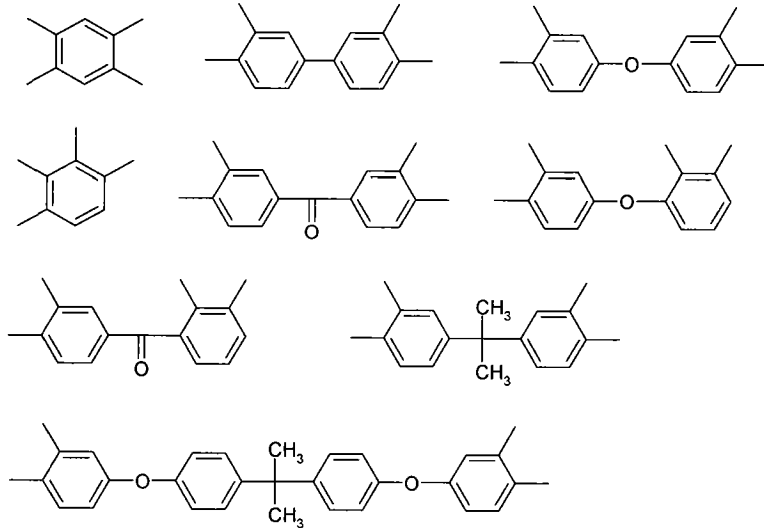
[0018] 所述的制备方法,其中,聚酰亚胺具有下述结构式

[0019]



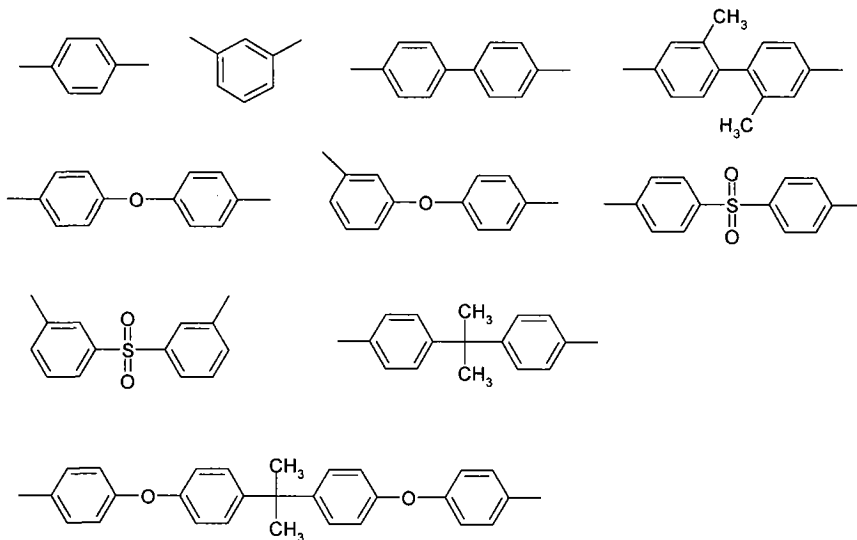
[0020] 其中, A₁ 为如下结构的芳基 :

[0021]



[0022] 所述的二胺可以是具有 NH₂-A₂-NH₂ 表示的结构的二胺, A₂ 为如下结构的芳基 ;

[0023]



[0024] 聚合度 n 为 50-10000, 相应聚酰胺酸的特性粘数为 1.0-3.0 分升 / 克, 热分解温度为 420℃ 以上。

[0025] 所述的制备方法, 其中, 机械辊压的强度为 1-10 兆帕, 停留时间在 5-30 分钟。

[0026] 所述的制备方法, 其中, 热亚胺化处理是在氮气、氩气或真空条件下梯度升温, 梯度升温为 :100-200℃ 保持 0.5-1.5 小时, 180-250℃ 保持 0.5-1.5 小时, 230-280℃ 保持 0.5-1.5 小时, 260-350℃ 保持 0.5-1.5 小时。

[0027] 本发明采用静电纺丝法制备的聚酰亚胺基纳米纤维膜属于对称膜, 孔结构和分布

均匀,而且制备方便,适合于批量生产,同时耐热性能高,可用作锂离子电池隔膜,该隔膜即使在 150℃ 高温下,电池也不会发生短路,因而本发明提供的聚酰亚胺基纳米纤维膜可用于高容量和动力电池中。

附图说明

- [0028] 图 1 是实施例 1 中聚酰胺酸纳米纤维膜的电子显微镜照片(辊压前)。
[0029] 图 2 是实施例 1 中聚酰亚胺纳米纤维膜的电子显微镜照片(2 兆帕辊压后)。
[0030] 图 3 是实施例 8 中聚酰亚胺纳米纤维膜的电子显微镜照片(5 兆帕辊压后)。

具体实施方式

[0031] 本发明提供的对称的聚酰亚胺纳米纤维膜,特征在于该膜由纳米纤维纺织而成,膜上下表面及内部孔分布对称均匀,孔径可调,拉伸强度高,更重要的是该膜的耐热性能好,用作锂离子二次电池的隔膜,即使在 150℃ 也不会发生电池短路现象。

[0032] 本发明制备聚酰亚胺纳米纤维膜的方法,是先采用高压静电纺丝对聚酰胺酸进行纳米纺丝,然后用机械辊压压实,最后在高温下热亚胺化制备聚酰亚胺膜。

[0033] 本发明的聚酰亚胺纳米纤维膜可以用在锂离子二次电池中,该电池包括电极组和非水电解液,电极组和非水电解液密封在电池壳内,电极组包括正极、负极和隔膜,其中所用的隔膜为本发明的聚酰亚胺纳米纤维膜。

[0034] 本发明提供的电池膜由于采用耐高温聚酰亚胺纳米纤维作为基材,因而具有优异的化学稳定性,耐高温性能,良好渗透性和高的拉伸强度。本发明实施例中获得的电池隔膜加热到 350℃ 高温也不会发生破裂;电池隔膜在 150℃ 的热收缩率小于 0.5%,在 300℃ 的热收缩率均不大于 1.5%,远小于现有技术中 3% 和 5% 的热收缩率,穿刺强度大于现有技术中电池隔膜的穿刺强度,膜表面和内部孔分布均匀,孔径和孔隙率均满足导电率的要求,具有合适优良的透气度。使用本发明提供的电池隔膜的锂离子二次电池,即使在 150℃ 高温下也不会发生短路现象,因而本发明提供的电池隔膜可用于高容量和动力电池中。

[0035] 本发明实施方式中优先采用二元有机酸酐与有机二胺在溶剂中进行缩合反应来制备聚酰胺酸,二元有机酸酐的例子包括但不限于如均苯四甲酸二酐(PMDA)、联苯四酸二酐(S-BPDA)、二苯酮四酸二酐(BTDA)、氧联苯四甲酸二酐(OPDA)、双酚 A 二醚二酐(BPADA)、异丙基二苯酐(IPDA);有机二胺的例子包括但不限于 4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)、3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、对苯二(PDA)、间苯二胺(MDA)、3,3'-二苯砷二胺(SDA)、4,4'-二苯砷二胺(SDA)、异丙基二苯胺(IPDA)、联苯二胺(BPDA)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP);溶剂包括但不限于 N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、间甲酚、二甲基亚砷。

[0036] 二元有机酸酐与有机二胺的摩尔比为 0.8-1.2,优选为 1.00-1.02,优选情况下,溶剂的加入量是二元有机酸酐和有机二胺的总重量的 4.5-10 倍,缩合反应的温度优选为 0-25℃,时间优选为 18-30 小时。

[0037] 本发明中的聚酰亚胺可以是本领域常规的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:

[0038]

[0045] 对上述条件下制备的聚酰胺酸纳米纤维膜进行机械棍压处理,棍压强度在 1-10 兆帕之间,停留时间在 5-30 分钟。

[0046] 对于上述棍压后的隔膜在梯度升温的条件下逐步热亚胺化,在氮气,氩气或真空下加热将聚酰胺酸转化为聚酰亚胺,以得到聚酰亚胺纳米纤维无纺布隔膜。加热的温度为 100-200℃下保持 0.5-1.5 小时,180-250℃下保持 0.5-1.5 小时,230-280℃条件下保持 0.5-1.5 小时,260-350℃条件下 0.5-1.5 小时。

[0047] 实施例 1

[0048] 将 4.36 克均苯四甲酸二酐、4.00 克二氨基二苯醚、45.5 毫升 N,N-二甲基乙酰胺加入到 150 毫升的四口烧瓶中,然后在冰浴 0 ~ 5℃下搅拌反应,反应时间为 24 小时,得到均一的聚酰胺酸溶液(质量分数为 15%)。反应完后,聚酰胺酸溶液放置在冰箱中 4℃保存。取出 1.6667 克聚酰胺酸溶液于 50 毫升容量瓶中,加入 N,N-二甲基乙酰胺定容到 50 毫升,配制成 0.0050 克/毫升的溶液,采用乌氏粘度计在 30℃的水浴中测定其特性粘度为 2.11dL/g。另取出 1.0 毫升聚酰胺酸溶液进行静电纺丝,针头直径为 1.6 毫米,纺丝电压为 100 伏,针尖到接收板的高度为 20 厘米,电纺丝 2 小时,得到厚度为 98 微米的聚酰胺酸纳米纤维膜。将该膜放在压强为 2 兆帕的辊压机中停留 10 分钟,得到厚度 30 微米的聚酰胺酸纳米纤维膜。滚压后的隔膜在梯度升温的条件下逐步热亚胺化,在氮气气氛下加热将聚酰胺酸转化为聚酰亚胺,以得到聚酰亚胺纳米纤维无纺布膜。加热的温度为 150℃下保持 0.5 小时,200℃下保持 0.5 小时,270℃条件下保持 1.0 小时,330℃条件下 1.0 小时。

[0049] 实施例 2

[0050] 将 5.88 克联苯四甲酸二酐、4.97 克二苯砜二胺、60.3 毫升 N,N-二甲基乙酰胺加入到 150 毫升的四口烧瓶中,然后在冰浴 0 ~ 5℃下搅拌反应,反应时间为 24 小时,得到均一的聚酰胺酸溶液(质量分数为 15%)。反应完后,聚酰胺酸溶液放置在冰箱中 4℃保存。取出 1.6667 克聚酰胺酸溶液于 50 毫升容量瓶中,加入 N,N-二甲基乙酰胺定容到 50 毫升,配制成 0.0050 克/毫升的溶液,采用乌氏粘度计在 30℃的水浴中测定其特性粘度为 1.89dL/g。另取出 1.0 毫升聚酰胺酸溶液进行静电纺丝,针头直径为 1.6 毫米,纺丝电压为 2 千伏,针尖到接收板的高度为 20 厘米,电纺丝 2 小时,得到厚度为 107 微米的纳米聚酰胺酸纳米纤维膜。将该膜放在压强为 2 兆帕的辊压机中停留 10 分钟,得到厚度 32 微米的聚酰胺酸纳米纤维膜。滚压后的膜在梯度升温的条件下逐步热亚胺化,在氮气气氛下加热将聚酰胺酸转化为聚酰亚胺,以得到聚酰亚胺纳米纤维无纺布膜。加热的温度为 150℃下保持 0.5 小时,200℃下保持 0.5 小时,270℃条件下保持 1.0 小时,330℃条件下 1.0 小时。

[0051] 实施例 3

[0052] 将 5.88 克联苯四甲酸二酐、2.16 克对苯二胺、43.4 毫升 N,N-二甲基乙酰胺加入到 150 毫升的四口烧瓶中,然后在冰浴 0 ~ 5℃下搅拌反应,反应时间为 24 小时,得到均一的聚酰胺酸溶液(质量分数为 15%)。反应完后,聚酰胺酸溶液放置在冰箱中 4℃保存。取出 1.6667 克聚酰胺酸溶液于 50 毫升容量瓶中,加入 N,N-二甲基乙酰胺定容到 50 毫升,配制成 0.0050 克/毫升的溶液,采用乌氏粘度计在 30℃的水浴中测定其特性粘度为 1.49dL/g。另取出 1.0 毫升聚酰胺酸溶液进行静电纺丝,针头直径为 1.6 毫米,纺丝电压为 25.0 千伏,针尖到接收板的高度为 20 厘米,电纺丝 2 小时,得到厚度为 90 微米的纳米聚酰胺酸纳米纤维膜。将该膜放在压强为 2 兆帕的辊压机中停留 10 分钟,得到厚度 27 微米的聚酰胺

酸纳米纤维膜。滚压后的膜在梯度升温的条件下逐步热亚胺化,在氮气气氛下加热将聚酰胺酸转化为聚酰亚胺,以得到聚酰亚胺纳米纤维无纺布膜。加热的温度为 150℃ 下保持 0.5 小时,200℃ 下保持 0.5 小时,270℃ 条件下保持 1.0 小时,330℃ 条件下 1.0 小时。

[0053] 实施例 4

[0054] 将 5.88 克联苯四甲酸二酐、4.00 克二氨基二苯醚、54.5 毫升 N,N-二甲基乙酰胺加入到 150 毫升的四口烧瓶中,然后在冰浴 0 ~ 5℃ 下搅拌反应,反应时间为 24 小时,得到均一的聚酰胺酸溶液(质量分数为 15%)。反应完后,聚酰胺酸溶液放置在冰箱中 4℃ 保存。取出 1.6667 克聚酰胺酸溶液于 50 毫升容量瓶中,加入 N,N-二甲基乙酰胺定容到 50 毫升,配制成 0.0050 克/毫升的溶液,采用乌氏粘度计在 30℃ 的水浴中测定其特性粘度为 1.4dL/g。另取出 1.0 毫升聚酰胺酸溶液进行静电纺丝,针头直径为 1.6 毫米,纺丝电压为 25.0 千伏,针尖到接收板的高度为 20 厘米,电纺丝 2 小时,得到厚度为 107 微米的纳米聚酰胺酸纳米纤维膜。将该膜放在压强为 2 兆帕的辊压机中停留 10 分钟,得到厚度 32 微米的聚酰胺酸纳米纤维膜。滚压后的膜在梯度升温的条件下逐步热亚胺化,在氮气气氛下加热将聚酰胺酸转化为聚酰亚胺,以得到聚酰亚胺纳米纤维无纺布膜。加热的温度为 150℃ 下保持 0.5 小时,200℃ 下保持 0.5 小时,270℃ 条件下保持 1.0 小时,330℃ 条件下 1.0 小时。

[0055] 实施例 5

[0056] 将 4.36 克均苯四甲酸二酐、4.97 二苯砜二胺、51.1 毫升 N,N-二甲基乙酰胺加入到 150 毫升的四口烧瓶中,然后在冰浴 0 ~ 5℃ 下搅拌反应,反应时间为 24 小时,得到均一的聚酰胺酸溶液(质量分数为 15%)。反应完后,聚酰胺酸溶液放置在冰箱中 4℃ 保存。取出 1.6667 克聚酰胺酸溶液于 50 毫升容量瓶中,加入 N,N-二甲基乙酰胺定容到 50 毫升,配制成 0.0050 克/毫升的溶液,采用乌氏粘度计在 30℃ 的水浴中测定其特性粘度为 1.73dL/g。另取出 1.0 毫升聚酰胺酸溶液进行静电纺丝,针头直径为 1.6 毫米,纺丝电压为 25.0 千伏,针尖到接收板的高度为 20 厘米,电纺丝 2 小时,得到厚度为 95 微米的纳米聚酰胺酸纳米纤维膜。将该膜放在压强为 2 兆帕的辊压机中停留 10 分钟,得到厚度 28 微米的聚酰胺酸纳米纤维膜。滚压后的膜在梯度升温的条件下逐步热亚胺化,在氮气气氛下加热将聚酰胺酸转化为聚酰亚胺,以得到聚酰亚胺纳米纤维无纺布膜。加热的温度为 150℃ 下保持 0.5 小时,200℃ 下保持 0.5 小时,270℃ 条件下保持 1.0 小时,330℃ 条件下 1.0 小时。

[0057] 实施例 6

[0058] 将 4.36 克均苯四甲酸二酐、2.16 克对苯二胺、41.2 毫升 N,N-二甲基乙酰胺加入到 150 毫升的四口烧瓶中,然后在冰浴 0 ~ 5℃ 下搅拌反应,反应时间为 24 小时,得到均一的聚酰胺酸溶液(质量分数为 15%)。反应完后,聚酰胺酸溶液放置在冰箱中 4℃ 保存。取出 1.6667 克聚酰胺酸溶液于 50 毫升容量瓶中,加入 N,N-二甲基乙酰胺定容到 50 毫升,配制成 0.0050 克/毫升的溶液,采用乌氏粘度计在 30℃ 的水浴中测定其特性粘度为 1.32dL/g。另取出 1.0 毫升聚酰胺酸溶液进行静电纺丝,针头直径为 1.6 毫米,纺丝电压为 30 千伏,针尖到接收板的高度为 20 厘米,电纺丝 2 小时,得到厚度为 92 微米的纳米聚酰胺酸纳米纤维膜。将该膜放在压强为 2 兆帕的辊压机中停留 10 分钟,得到厚度 27 微米的聚酰胺酸纳米纤维膜。滚压后的膜在梯度升温的条件下逐步热亚胺化,在氮气气氛下加热将聚酰胺酸转化为聚酰亚胺,以得到聚酰亚胺纳米纤维无纺布膜。加热的温度为 150℃ 下保持 0.5 小时,200℃ 下保持 0.5 小时,270℃ 条件下保持 1.0 小时,330℃ 条件下 1.0 小时。

[0059] 实施例 7

[0060] 实施例 7 的操作步骤与实施例 1 大体相同,不同之处是聚酰胺酸纺丝溶液减为 0.5 毫升,电纺丝时间变为 1 小时,得到厚度为 45 微米的纳米聚酰胺酸纳米纤维膜。将该膜放在压强为 2 兆帕的辊压机中停留 10 分钟,得到厚度 15 微米的聚酰胺酸纳米纤维膜,其他步骤同实施例 1。

[0061] 实施例 8

[0062] 实施例 8 的操作步骤与实施例 1 大体相同,不同之处是把辊压强度增加为 5 兆帕,将 98 微米厚的聚酰胺酸膜放在压强为 5 兆帕的辊压机中停留 10 分钟,得到厚度 21 微米的聚酰胺酸纳米纤维膜,其他步骤同实施例 1。

[0063] 对比例 1

[0064] 采用商业化的聚烯烃隔膜 Celgard2400 作为对比,以进一步阐明本发明中所述的聚酰亚胺基纳米纤维隔膜的优点。

[0065] 对上述实施例 1-8 和对比例 1 中的隔膜性能进行表征:

[0066] 红外光谱:用傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet iN10) 来表征膜的化学结构以及亚胺化程度。

[0067] 扫描电镜:用冷场发射扫描电子显微镜 (S-4800) 来观察膜的表面和横断面的形貌,纳米纤维的尺寸以及排列,以及部分孔径大小。

[0068] 透气性:采用 Gurley 4110N 透气仪 (USA) 来测量膜样品的透气性。

[0069] 膜厚度:采用千分尺 (精度 0.01 毫米) 测试聚酰亚胺纳米纤维膜的厚度,任意取样品上的 5 个点,并取平均值。

[0070] 孔隙率:采用下列测试方法,把聚酰亚胺纳米纤维膜浸泡在正丁醇中 2 小时,然后根据公式计算孔隙率:

$$[0071] \quad P = \frac{m_a / \rho_a}{(m_a / \rho_a) + (m_p / \rho_p)}$$

[0072] 其中, ρ_a 和 ρ_p 是正丁醇的密度和纤维膜的干密度, m_a 和 m_p 是膜吸入的正丁醇的质量和纤维膜自身的质量。

[0073] 拉伸强度:采用 GB1040-79 的塑料拉伸实验法来测试聚酰亚胺纳米纤维膜的拉伸强度和伸长率。

[0074] 所得结果列于表 1。从表 1 的结果可以看出,采用本发明提供的方法制备的聚酰亚胺纳米纤维无纺布膜具有高的孔隙率,透气性和机械强度,符合锂离子电池隔膜对孔径的要求,从实施例 1-8 与对比例 1 的测试结果可以看出,商业化的聚烯烃隔膜耐收缩率和横向拉伸强度都较差。

[0075] 测试电池性能

[0076] 1) 正极的制备

[0077] 首先将 5.75 克正极活性物质 LiCoO_2 , 0.31 克导电剂乙炔黑混合均匀,接着再加入 6.39 克质量分数为 5% 的聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶液 (溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮),搅拌形成均匀的正极料浆。

[0078] 将该料浆均匀的涂布在铝箔上,然后 120°C 下烘干,辊压,冲片制得半径为 12 毫米

和厚度为 80 微米的圆形正极片,其中含有 17.6 毫克活性成分 LiCO_2 。

[0079] 2) 负极的制备

[0080] 将 4.74 克负极活性物质天然石墨,0.10 克导电剂乙炔黑混合均匀,接着再加入 2.55 克质量分数为 10% 的聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶液 (溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮),搅拌形成均匀的负极料浆。

[0081] 将负极浆料均匀地涂布在铜箔上,然后在 120℃ 下烘干,辊压,冲片制得半径为 14 毫米和厚度为 70 微米的圆形负极片,其中含有 11.9 毫克活性成分的天然石墨。

[0082] 3) 用本发明的膜制备电池

[0083] 将上述得到的正极,负极与隔膜依次叠层并装入扣式电池中 (电池型号 2032),所述的膜分别为实施例 1-8 中聚酰亚胺纳米纤维膜和对比例 1 中的商业化聚烯烃隔膜。

[0084] 将混合溶剂 (碳酸亚乙酯:甲基乙基碳酸酯 (EC/EMC) 的体积比为 1:1) 中含有 1 摩尔六氟磷酸锂 (LiPF_6) 的电解液约 150 毫克注入上述电池中,并按照常规方法陈化,密封电池铝壳即得到锂离子二次电池。

[0085] 4) 电池耐高温性能测试

[0086] 测试方法如下:将电池进行 1C 充电到 100% 充电态,放置在烘箱中,烘箱温度以 5/分钟从室温升高到 150℃ 及 180℃,其中电池电压跌落大于 0.2 伏视为短路。

[0087] 5) 电池寿命测试

[0088] 测试方法如下:在 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 下,将电池进行循环充放电 250 次,记录剩余电量,剩余电量越高,电池寿命越长。

[0089] 将用实施例 1-8 所制得聚酰亚胺纳米纤维膜和对比例 1 中商业化隔膜制作成电池,按照上述测试方法进行电池耐高温性能和寿命测试,所得到的结果列于表 2 中。

[0090] 从表 2 的结果可以看出,用本发明的聚酰亚胺纳米纤维膜作为电池隔膜制备的锂离子电池具有更好的安全性能和更长的使用寿命。

[0091] 表 1

[0092]

实施例	厚度 (微米)	最大孔径(纳米)	孔隙率(%)	透气率 (秒)	强度 (兆帕)	收缩率 (%,250℃)
实施例 1	30	300	59	9	151	1.1
实施例 2	32	300	68	12	164	0.9
实施例 3	27	300	66	7	175	1.2
实施例 4	32	300	58	8	163	1.2
实施例 5	28	300	59	9	192	1.1
实施例 6	27	300	61	8	189	1.0
实施例 7	15	300	63	5	143	1.1
实施例 8	21	300	58	7	210	1.2
对比例 1	25	200	41	520	135 (MD) 14 (TD)	76

[0093] 表 2

[0094]

样品号	耐高温测试		剩余电量(%)
	150℃	180℃	
实施例 1	无短路	无短路	74
实施例 2	无短路	无短路	75
实施例 3	无短路	无短路	73
实施例 4	无短路	无短路	74
实施例 5	无短路	无短路	71
实施例 6	无短路	无短路	71
实施例 7	无短路	无短路	71
实施例 8	无短路	无短路	72
对比例 1	短路	短路	65

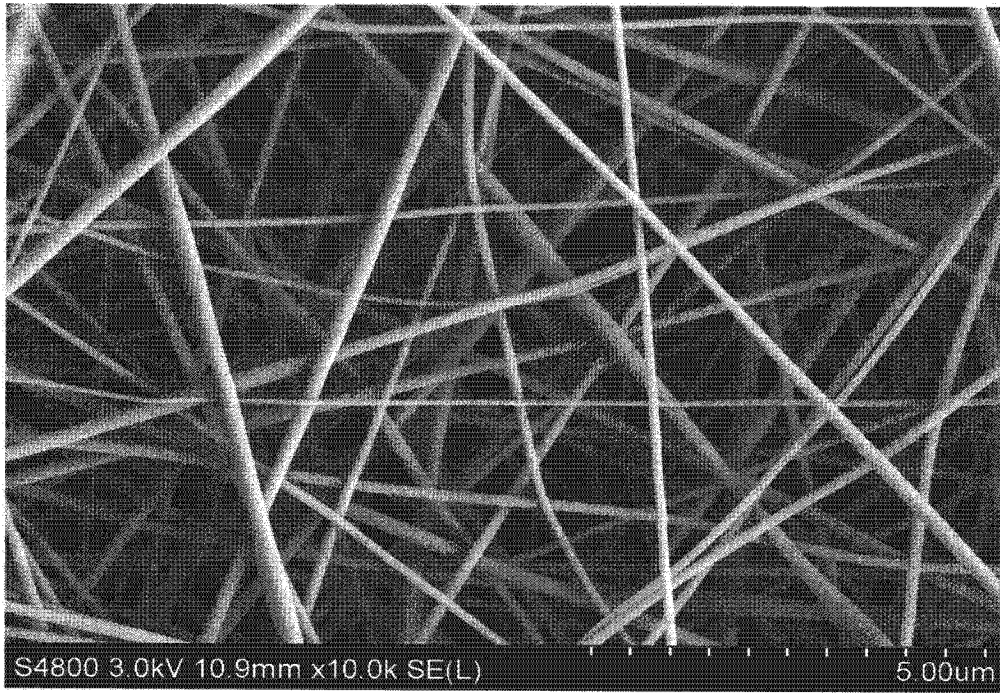


图 1

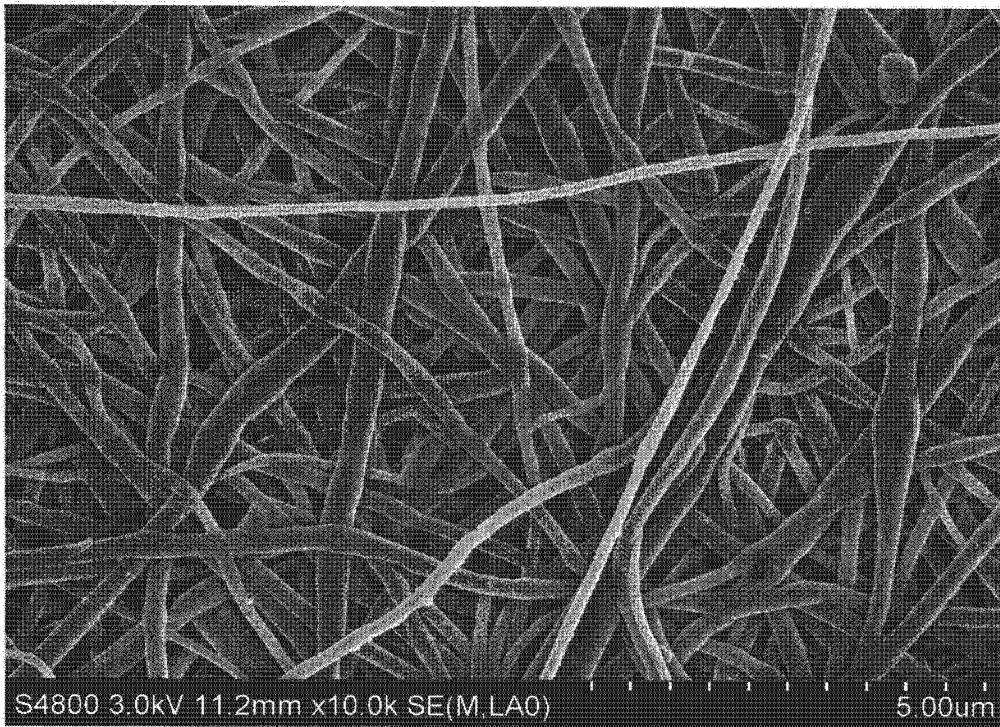


图 2

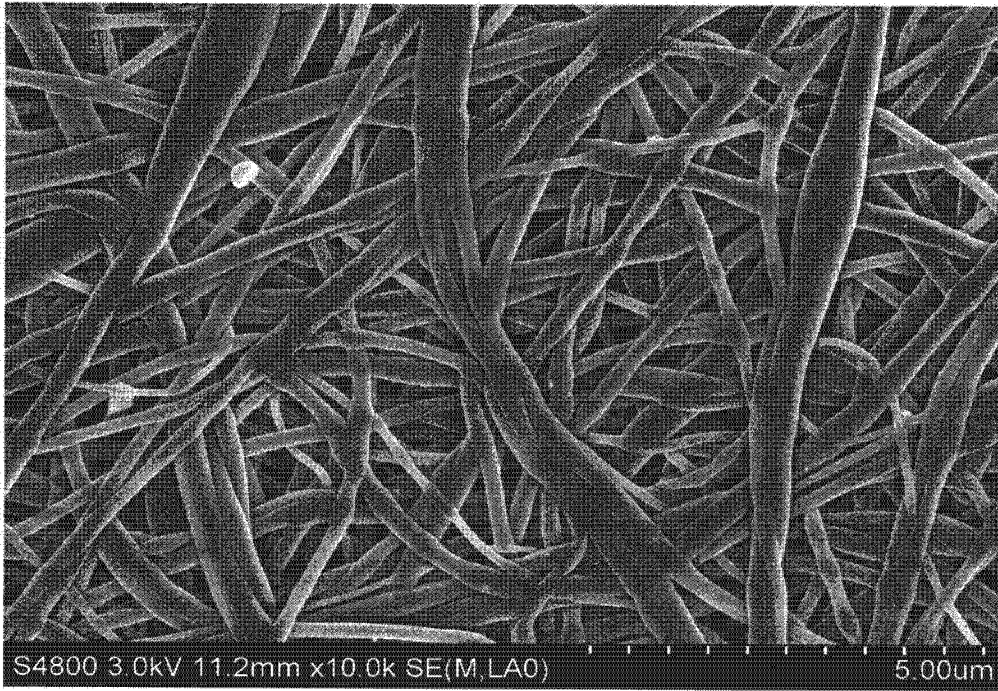


图 3