



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104600229 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201510043330.3

CN 103865093 A, 2014.06.18, 全文.

(22)申请日 2015.01.28

CN 102122704 A, 2011.07.13, 全文.

(65)同一申请的已公布的文献号

WO 2014/104687 A1, 2014.07.03, 全文.

申请公布号 CN 104600229 A

审查员 楚林正

(43)申请公布日 2015.05.06

(73)专利权人 湖北科技学院

地址 437000 湖北省咸宁市咸宁大道88号

(72)发明人 朱晓明 曹余良 江晓宇 刘小玲

黄珂 孙绍发 高焕清 饶才辉

(51)Int.Cl.

H01M 2/14(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

(56)对比文件

CN 103066227 A, 2013.04.24, 全文.

CN 203134887 U, 2013.08.14, 全文.

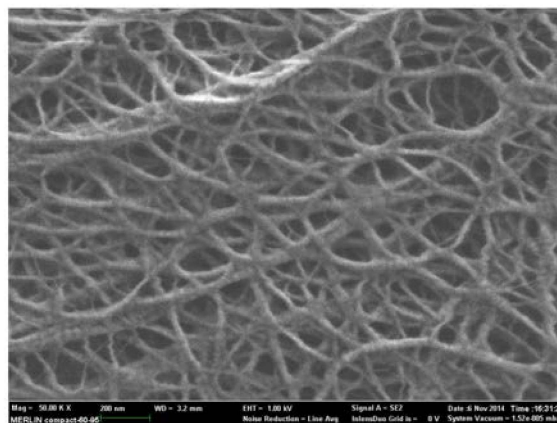
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种陶瓷接枝隔膜制备方法及其在锂电池中的应用

(57)摘要

本发明属于电化学领域,具体公开了一种陶瓷接枝隔膜的制备方法及其在锂电池中的应用。该陶瓷隔膜利用高能射线辐射,将偶联剂单体接枝于基体隔膜上,经过水解和偶联化反应,将无机氧化物陶瓷颗粒化学固定在基体隔膜表面,从而得到陶瓷接枝隔膜。该隔膜在高温时表现出优异的热稳定性,可避免电池因隔膜热收缩而导致的热失控,提高了锂离子电池的安全性。本发明操作性强,工序控制简单,易于工业化生产,重现性好。无需粘接剂、引发剂及大量有机溶剂,利于环保。



1. 一种陶瓷接枝隔膜制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1)、多组分溶液的配制:将含有不饱和双键的偶联剂单体与水、碳原子数为1~8的醇配制成温度为-50℃~50℃的多组分溶液,并且所述多组分溶液中偶联剂单体的含量为5~100%;

2)、将基体隔膜在所述多组分溶液中浸泡5~60秒,或将所述含偶联剂的溶液滴加到基体隔膜上,静置1~10分钟使偶联剂在基体隔膜上分布均匀,得到吸附隔膜;

3)、用高能射线照射所述吸附隔膜10~300分钟,使偶联剂单体在隔膜表面发生辐射化学反应,将照射后的吸附隔膜在所述步骤1)中所述的水或醇中超声3~10分钟,得到辐射隔膜;

4)、将0~50%的陶瓷粒子前驱体、0~50%的经所述陶瓷粒子前驱体脱水缩合形成的陶瓷粒子、0~95%的水、以及0~90%的碳原子数为1~8的醇配制成温度为0~60℃的水解液,将所述辐射隔膜在所述水解液中浸泡5~360分钟,然后置于去离子水中漂洗3次,每次10~600秒钟;

5)、再将所述漂洗后的辐射隔膜在40~140℃条件下烘烤5~600分钟,得到陶瓷接枝隔膜。

2. 根据权利要求1所述的陶瓷接枝隔膜制备方法,其特征在于:所述陶瓷粒子前驱体为原硅酸、硼酸、氢氧化铝、氢氧化锌、氢氧化硼、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化锆、氢氧化铜、氢氧化铁、氢氧化锡、氢氧化镍、氢氧化钴、氢氧化银或氢氧化砷中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的陶瓷接枝隔膜制备方法,其特征在于:所述陶瓷粒子为二氧化硅、三氧化二铝、二氧化钛、三氧化二硼、五氧化二钒、氧化锂、氧化镁、氧化钙、氧化锌、氧化锆、氧化铁、氧化锡、氧化砷、氧化镍、氧化钴、氧化银或氧化铜中的一种或几种。

4. 根据权利要求3所述的陶瓷接枝隔膜制备方法,其特征在于:所述陶瓷粒子为粒径为0.005~500微米,表面含有羟基功能团且难溶于水。

5. 根据权利要求1所述的陶瓷接枝隔膜制备方法,其特征在于:辐射化学反应的辐射剂量为10~100kGy、辐射剂量率为0.01~1000kGy/分钟。

6. 根据权利要求1所述的陶瓷接枝隔膜制备方法,其特征在于:所述基体隔膜为厚度为2~2000微米的聚烯烃微孔膜或无纺布。

7. 根据权利要求6所述的陶瓷接枝隔膜制备方法,其特征在于:所述聚烯烃微孔膜为聚乙烯或聚丙烯的单层或多层复合膜;所述无纺布为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚酰胺、聚氨基甲酸酯、聚丙烯腈、聚酰亚胺中的一种或几种复合所构成的单层或多层非织造布。

8. 根据权利要求1所述的陶瓷接枝隔膜制备方法,其特征在于:所述偶联剂单体为乙烯基三甲氧基硅烷,乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,二异丙氧基乙酰乙酸铝螯合物,异丙基二油酸酰氧基(二辛基磷酸酰氧基)钛酸酯,异丙基三油酸酰氧基钛酸酯中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的陶瓷接枝隔膜制备方法,其特征在于:所述碳原子数为1~8的醇为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、苯甲醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇和丁二醇中的一种或多种。

10. 根据权利要求1~9中任一项权利要求所述的陶瓷接枝隔膜制备方法制备的陶瓷接

枝隔膜在锂电池中的应用。

一种陶瓷接枝隔膜制备方法及其在锂电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学领域,更进一步属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种锂离子电池用陶瓷接枝隔膜制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有能量密度大、循环寿命长、自放电小以及与环境友好等优点,被广泛应用于移动电话、笔记本电脑和摄像机等便携式电子产品领域,并被认为是电动汽车(助力)车、光伏工程等重大应用的理想配套电源。然而高能量密度往往意味着高的化学反应活性,由此带来的安全问题也更加突出。目前,安全问题已成为限制锂离子电池更大规模应用的主要因素。

[0003] 隔膜是锂离子电池的重要组成部分。在电池中,它作为电子绝缘体隔离正负极片,防止两极直接接触发生短路,同时电池隔膜还必须是离子导体,内部存在微孔通道,允许离子从电池的一侧迁移到另一侧,以维持电化学反应的发生。目前常用的隔膜主要由聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃类组成,它们的熔点在130~150℃范围内。当锂离子电池由于外部或内部因素导致温度升高时,隔膜极易发生热收缩从而导致正负极的直接接触,引发电池热失控,发生燃烧、爆炸等事故。

[0004] 为了解决这一安全问题,通常采用在隔膜表面涂覆一层由高温稳定无机陶瓷粒子组成的保护层,形成多孔的陶瓷隔膜,在保持聚烯烃隔膜原有特性的基础上,提高其耐热性,为隔膜在热收缩时起到支撑作用,从而有效地减少锂离子电池内部短路,防止因电池内部短路引起的电池热失控。现有的陶瓷复合隔膜多数只是通过粘接剂将陶瓷粉末粘到隔膜表面,如专利CN 103956451 A以聚甲基丙烯酸甲酯等为粘接剂,将经过阴离子表面活性剂接枝改性的陶瓷颗粒粘接到隔膜上,专利CN 103515563 A以PVDF-HFP为粘接剂,将陶瓷粉末粘接到聚烯烃隔膜上。通过粘接剂粘接得方法存在以下不足:

[0005] 1、陶瓷层与基体隔膜、陶瓷颗粒之间以及陶瓷颗粒与粘接剂都是通过物理作用结合在一起,作用力较弱,导致陶瓷隔膜使用过程中易于出现陶瓷层脱落现象。

[0006] 2、陶瓷颗粒分布不均匀。

[0007] 3、粘接工艺需要先将粘接剂、陶瓷颗粒在丙酮,N-甲基吡咯烷酮(NMP)等有机溶剂中混合,需要使用大量有机溶剂,不利于环保。

[0008] 4、将含陶瓷颗粒的溶液涂覆于基体隔膜表面时,对基体隔膜的拉伸强度有较高要求,难以获得厚度小于20微米的陶瓷隔膜。

[0009] 此外,还有采用接枝的方法制备陶瓷隔膜,如专利CN 104064709 A通过丙烯酸酯类单体和烯醇类单体在引发剂作用下合成树枝形接枝共聚物,然后加入无机陶瓷颗粒分散均匀,再涂布到隔膜上。该方法制备的隔膜虽然在性能上得到了改善,但制备过程需要加入引发剂,且接枝反应不易控制。

[0010] 鉴于此,本专利利用高能射线辐照的方法,先将偶联剂单体接枝于聚烯烃基膜上,再通过陶瓷化的办法得到陶瓷接枝隔膜。该方法不需要大量使用有机溶剂,且不需要引发

剂,电子束停止接枝即停止,得到的产品具有良好的电化学性能和热稳定性。本发明操作简单,重现性好,可用于工业化生产。

发明内容

[0011] 本发明的目的是为了提供一种无需有机溶剂和引发剂的陶瓷接枝隔膜制备方法,克服现有陶瓷隔膜制备方法中存在的陶瓷颗粒易于团聚、分布不均匀、与高分子基体之间结合力差、难以降低隔膜厚度等问题,从而提供了一种在分子基体隔膜表面修饰无机陶瓷颗粒的新型高效、经济、环保的方法。本发明的方法对高分子基体隔膜的拉伸强度要求低,可以在很薄隔膜基体上实现陶瓷颗粒的均匀薄层修饰,在大幅度提高锂离子电池安全性基础上,有利于提高锂离子电池的比能量和电性能,是一种工序控制简单,特别能够实现大规模批量化生产的方法。

[0012] 为了实现本发明的目的,采用的技术方案是:

[0013] 一种陶瓷接枝隔膜制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0014] 1)、多组分溶液的配制:将含有不饱和双键的偶联剂单体与水、碳原子数为1~8的醇配制成温度为-50℃~50℃的多组分溶液,并且所述多组分溶液中偶联剂单体的含量为5~100%;

[0015] 多组分溶液的溶质为偶联剂单体,溶剂为能够与偶联剂单体形成均匀液相,并在温度为-55~55℃范围内保持液相的一种或多种物质的混合物。较佳地为水、碳原子数为1~8的醇或它们的混合物。偶联剂单体具有较强挥发性,则相应的溶剂应主要为高沸点液体。从成本角度考虑,较佳地为水;所述的水为去离子水或高纯水。

[0016] 偶联剂大部分易于挥发,难挥发的可以是100%,易挥发的就要加水和醇类调节,根据射线的种类、偶联剂的种类、辐射的方法,浓度变化较大。

[0017] 2)、将基体隔膜在所述多组分溶液中浸泡5~60秒,或将所述含偶联剂的溶液滴加到基体隔膜上,静置1~10分钟使偶联剂在基体隔膜上分布均匀,得到吸附隔膜;

[0018] 3)、用高能射线照射所述吸附隔膜10~300分钟,使偶联剂单体在隔膜表面发生辐射化学反应,将照射后的吸附隔膜在所述步骤1)中所述的水或醇中超声3~10分钟,得到辐射隔膜;

[0019] 超声用于除去未反应的偶联剂以及在偶联剂间发生均聚反应的产物。

[0020] 4)、将0~50%的陶瓷粒子前驱体、0~50%的经所述陶瓷粒子前驱体脱水缩合形成的陶瓷粒子、0~95%的水、以及0~90%的碳原子数为1~8的醇配制成温度为0~60℃的水解液,将所述辐射隔膜在所述水解液中浸泡5~360分钟,然后置于去离子水中漂洗3次,每次10~600秒钟;

[0021] 5)、再将所述漂洗后的辐射隔膜在40~140℃条件下烘烤5~600分钟,得到辐射接枝隔膜。

[0022] 作为优选的技术方案:所述水解液包括:10~20%的陶瓷粒子前驱体、10~20%的经所述陶瓷粒子前驱体脱水缩合形成的陶瓷粒子、20~60%的水、以及20~60%的碳原子数为1~8的醇。

[0023] 作为优选的技术方案:所述添陶瓷粒子前驱体为原硅酸、硼酸、氢氧化铝、氢氧化锌、氢氧化硼、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化锆、氢氧化铜、氢氧化铁、氢氧化锡、氢

氧化镍、氢氧化钴、氢氧化银或氢氧化砷中的一种或几种。

[0024] 作为优选的技术方案:所述陶瓷粒子为二氧化硅、三氧化二铝、二氧化钛、三氧化二硼、五氧化二钒、氧化锂、氧化镁、氧化钙、氧化锌、氧化锆、氧化铁、氧化锡、氧化砷、氧化镍、氧化钴氧化银或氧化铜中的一种或几种。

[0025] 作为优选的技术方案:所述陶瓷粒子为粒径为0.005~500微米,表面含有羟基功能团且难溶于水。因为只有含羟基才能发生与水解后的偶联剂发生脱水反应,只有难溶于水才能在溶液中不离解。

[0026] 作为优选的技术方案:辐射化学反应的辐射剂量为10~100kGy、辐射剂量率为0.01~1000kGy/分钟。其中辐射包含了 γ 射线和电子束两种射线。

[0027] 作为优选的技术方案:所述基体隔膜为厚度为2~2000微米的聚烯烃微孔膜或无纺布。

[0028] 作为优选的技术方案:所述聚烯烃微孔膜为聚乙烯或聚丙烯的单层或多层复合膜;所述无纺布为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚酰胺、聚氨基甲酸酯、聚丙烯腈、聚酰亚胺中的一种或几种复合所构成的单层或多层非织造布。

[0029] 作为优选的技术方案:所述偶联剂单体为乙烯基三甲氧基硅烷,乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷, γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,二异丙氧基乙酰乙酸铝螯合物,异丙基二油酸酰氧基(二辛基磷酸酰氧基)钛酸酯,异丙基三油酸酰氧基钛酸酯中的一种或几种。

[0030] 作为优选的技术方案:所述碳原子数为1-8的醇为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、苯甲醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇和丁二醇中的一种或多种。

[0031] 醇优选的是碳原子数为3~8的醇,分子量大了就不是液体了,分子量小了挥发性也强。

[0032] 本发明还涉及到利用上述陶瓷接枝隔膜制备方法制备的陶瓷接枝隔膜在锂电池中的应用。

[0033] 本发明还要解释的是:

[0034] 在步骤1)中,所述的含偶联剂的溶液温度可采用本领域常规的方法获得,如采用冰箱冷冻、冰水浴或水浴加热来实现,具体温度要根据偶联剂的种类、反应速率灵活确定,较佳地为室温,以减小能耗。

[0035] 步骤1)中,如果偶联剂为固体,需先在碾钵中碾成粉末或在球磨机中球磨成粉末,然后搅拌溶解于碳原子数为1-8的醇或碳原子数为1-8的醇与水所形成的混合溶剂中。

[0036] 在步骤4)中,所述的水解液温度可采用本领域常规的方法获得,如采用冰箱冷冻、冰水浴或水浴加热来实现,具体温度要根据偶联剂的种类、反应速率灵活确定,较佳地为室温,以减小能耗。所述的水解液可采用本领域常规的方法获得,如将水解液超声,超声时间以所述陶瓷粒子或陶瓷粒子前驱体在水解液中均匀分散为宜,较佳地为3~10分钟。

[0037] 步骤4)中,辐射隔膜在水解液中浸泡的时间可根据偶联剂的种类、陶瓷粒子及其前驱体的种类、水解液的温度以及生产速率进行变化,以保证偶联剂的水解反应及随后的脱水缩合反应充分进行,本发明优选5~360分钟。

[0038] 步骤4)中,漂洗时间和次数可根据水解液的pH值进行变化,以保证漂洗的最终产物pH值为5.0~7.0。

[0039] 步骤5)中,烘烤的温度可采用本领域常规方法获得,所需时间和温度可在保证产物完全脱水,并且不发生形变的条件下进行变化,本发明优选在40~140℃条件下烘烤5~600分钟。

[0040] 本发明具有的有益效果:

[0041] 本发明的制备方法在接枝偶联剂过程中,不涉及苛刻的化学反应条件,因此对于实验操作而言,不涉及反应设备或装置防护问题。

[0042] 本发明陶瓷隔膜的制备过程及反应体系的配制过程也是相当简便,所用试剂均为廉价易得的试剂,对于降低生产成本非常有利,有望实现技术的产业化转化。

[0043] 本发明将陶瓷层化学修饰于隔膜上,得到的陶瓷隔膜较薄,且无需粘接剂和引发剂,在有利于提高锂离子电池能量密度和电性能的同时,还有利于环保。

[0044] 本发明所制备的陶瓷隔膜的孔径和形貌可以通过控制水解液的组成来控制,比现有办法更为简单、有效。

附图说明

[0045] 图1为实施例1的陶瓷接枝隔膜的扫描电镜照片;

[0046] 图2为对比例1的聚乙烯隔膜的扫描电镜照片;

[0047] 图3为实施例1与对比例PE膜的150℃热处理收缩对比图;

[0048] 图4为实施例3与对比例PE膜的电池循环性能对比图。

具体实施方式

[0049] 下面结合实施例对本发明作进一步描述,但本发明的保护范围不仅仅局限于实施例。

[0050] 实施例1

[0051] 一种陶瓷接枝隔膜制备方法,包括以下步骤:

[0052] 1)、多组分溶液的配制:将含有不饱和双键的偶联剂单体乙烯基三甲氧基硅烷5份、去离子水40份、乙醇55份配制成温度为10℃~30℃的多组分溶液,并且所述多组分溶液中偶联剂单体的含量为5%;

[0053] 2)、将厚度为300~400微米的单层基体隔膜聚乙烯在所述多组分溶液中浸泡50~60秒,静置5~10分钟使偶联剂在基体隔膜上分布均匀,得到吸附隔膜;

[0054] 3)、用电子束高能射线照射所述吸附隔膜100~300分钟,辐射化学反应的辐射剂量为60~100kGy。使偶联剂单体在隔膜表面发生辐射化学反应,将照射后的吸附隔膜在去离子水中超声3~10分钟,得到辐射隔膜;

[0055] 超声用于除去未反应的偶联剂以及在偶联剂间发生均聚反应的产物。

[0056] 4)、将重量分数为20%的陶瓷粒子前驱体氢氧化铝、20%的经所述陶瓷粒子前驱体脱水缩合形成的陶瓷粒子三氧化二铝、30%的水、30%的乙二醇配制成温度为40~60℃的水解液,将所述辐射隔膜在所述水解液中浸泡300~360分钟,然后置于去离子水中漂洗3次,每次420~600秒钟;

[0057] 5)、再将所述漂洗后的辐射隔膜在110~140℃条件下烘烤500~600分钟,得到辐射接枝隔膜。

[0058] 实施例2

[0059] 一种陶瓷接枝隔膜制备方法,包括以下步骤:

[0060] 1)、多组分溶液的配制:将含有不饱和双键的偶联剂单体乙烯基三乙氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷共50份、去离子水30份、丁二醇20份配制成温度为 $-10^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 的多组分溶液,并且所述多组分溶液中偶联剂单体的含量为50%;

[0061] 2)、将厚度为30~100微米的单层基体隔膜聚酰亚胺在所述多组分溶液中浸泡5~20秒,静置1~3分钟使偶联剂在基体隔膜上分布均匀,得到吸附隔膜;

[0062] 3)、用电子束高能射线照射所述吸附隔膜10~50分钟,辐射化学反应的辐射剂量为10~30kGy、辐射剂量率为0.1~1kGy/分钟。使偶联剂单体在隔膜表面发生辐射化学反应,将照射后的吸附隔膜在去离子水中超声3~10分钟,得到辐射隔膜;

[0063] 超声用于除去未反应的偶联剂以及在偶联剂间发生均聚反应的产物。

[0064] 4)、将重量分数为50%的陶瓷粒子前驱体氢氧化锡、25%的乙二醇、25%的苯甲醇配制成温度为 $0^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 的水解液,将所述辐射隔膜在所述水解液中浸泡5~20分钟,然后置于去离子水中漂洗3次,每次10~60秒钟;

[0065] 5)、再将所述漂洗后的辐射隔膜在 $40^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 条件下烘烤5~15分钟,得到辐射接枝隔膜。

[0066] 实施例3

[0067] 一种陶瓷接枝隔膜制备方法,包括以下步骤:

[0068] 1)、多组分溶液的配制:将含有不饱和双键的偶联剂单体乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷90份、去离子水10分配制成温度为 $-50^{\circ}\text{C}\sim -30^{\circ}\text{C}$ 的多组分溶液,并且所述多组分溶液中偶联剂单体的含量为90%;

[0069] 2)、将厚度为2~10微米的多层复合聚丙烯膜在所述多组分溶液中浸泡30~50秒,静置2~7分钟使偶联剂在基体隔膜上分布均匀,得到吸附隔膜;

[0070] 3)、用电子束高能射线照射所述吸附隔膜100~300分钟,辐射化学反应的辐射剂量为20~40kGy、辐射剂量率为0.05~0.4kGy/分钟。使偶联剂单体在隔膜表面发生辐射化学反应,将照射后的吸附隔膜在去离子水中超声6~10分钟,得到辐射隔膜;

[0071] 超声用于除去未反应的偶联剂以及在偶联剂间发生均聚反应的产物。

[0072] 4)、将重量分数为20%的陶瓷粒子前驱体原硅酸、20%的经原硅酸脱水缩合形成的陶瓷粒子二氧化硅、20%的陶瓷粒子前驱体氢氧化硼、20%的经氢氧化硼脱水缩合形成的陶瓷粒子三氧化二硼、10%的水、10%的乙二醇配制成温度为 $20^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的水解液,将所述辐射隔膜在所述水解液中浸泡80~250分钟,然后置于去离子水中漂洗3次,每次200~300秒钟;

[0073] 5)、再将所述漂洗后的辐射隔膜在 $60^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 条件下烘烤200~300分钟,得到辐射接枝隔膜。

[0074] 实施例4

[0075] 一种陶瓷接枝隔膜制备方法,包括以下步骤:

[0076] 1)、多组分溶液的配制:将含有不饱和双键的偶联剂单体二异丙氧基乙酰乙酸铝螯合物100份作为多组分溶液,温度为 $20^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 的,并且所述多组分溶液中偶联剂单体的含量为100%;

[0077] 2)、将厚度为100~1500微米的单层基体隔膜聚氨基甲酸酯在所述多组分溶液中浸泡15~35秒,静置5~10分钟使偶联剂在基体隔膜上分布均匀,得到吸附隔膜;

[0078] 3)、用电子束高能射线照射所述吸附隔膜50~150分钟,辐射化学反应的辐射剂量为70~80kGy。使偶联剂单体在隔膜表面发生辐射化学反应,将照射后的吸附隔膜在去离子水中超声3~10分钟,得到辐射隔膜;

[0079] 超声用于除去未反应的偶联剂以及在偶联剂间发生均聚反应的产物。

[0080] 4)、将重量分数为7%的陶瓷粒子前驱体氢氧化铁、3%的经所述陶瓷粒子前驱体脱水缩合形成的陶瓷粒子氧化铁、80%的水、10%的乙二醇配制成温度为35~50℃的水解液,将所述辐射隔膜在所述水解液中浸泡100~160分钟,然后置于去离子水中漂洗3次,每次450~550秒钟;

[0081] 5)、再将所述漂洗后的辐射隔膜在70~120℃条件下烘烤50~150分钟,得到辐射接枝隔膜。

[0082] 性能测试:

[0083] 1、热收缩测试:

[0084] 将实施例1所得到的陶瓷接枝PE隔膜切成5X 5cm大小的方形,将其放入150℃烘箱中加热30min,取出后测量其长宽。

[0085] 由附图3可以看出,实施例1所制备的陶瓷接枝隔膜经150℃热处理后,面积保持率约为80%,而对比例1的PE隔膜几乎完全收缩。可见本发明所制得隔膜具有良好的热稳定性。

[0086] 2、放电性能测试:

[0087] 将正极活性材料(LiFePO₄)、聚四氟乙烯(PTFE)乳液(60%质量分数)及乙炔黑按质量比8:1:1混合,使用异丙醇调浆后碾压成膜,真空干燥后裁出相应尺寸(约等于0.5cm²)的膜后压到集流体铝网上得到正积极片。

[0088] 在氩气手套箱中(氧值小于10ppm)中组装2016型半电池进行测试,以上述极片为正极,锂片为负极,实施例3所制备的陶瓷接枝隔膜为电池隔膜,采用EC、EMC、DMC(体积比为1:1:1)为电解液,采用恒流充放电模式,以40mA g⁻¹的电流密度充放电循环50周,对比隔膜为普通的PE膜。

[0089] 由附图4可以看出,由实施例3所得到的电池其容量保持率与对比例所得到的电池容量保持率经50周循环后均在100%左右,但其稳定性更好。

[0090] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明而并非限制本发明所描述的技术方案;因此,尽管本说明书参照上述的各个实施例对本发明已进行了详细的说明,但是,本领域的普通技术人员应当理解,仍然可以对本发明进行修改或等同替换;而一切不脱离本发明的精神和范围的技术方案及其改进,其均应涵盖在本发明的权利要求范围中。

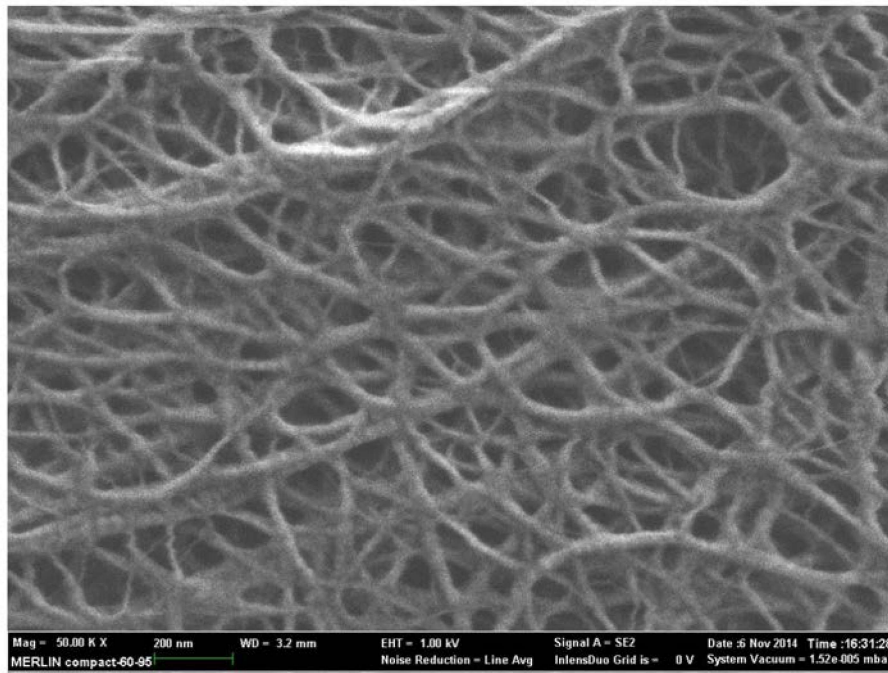


图1

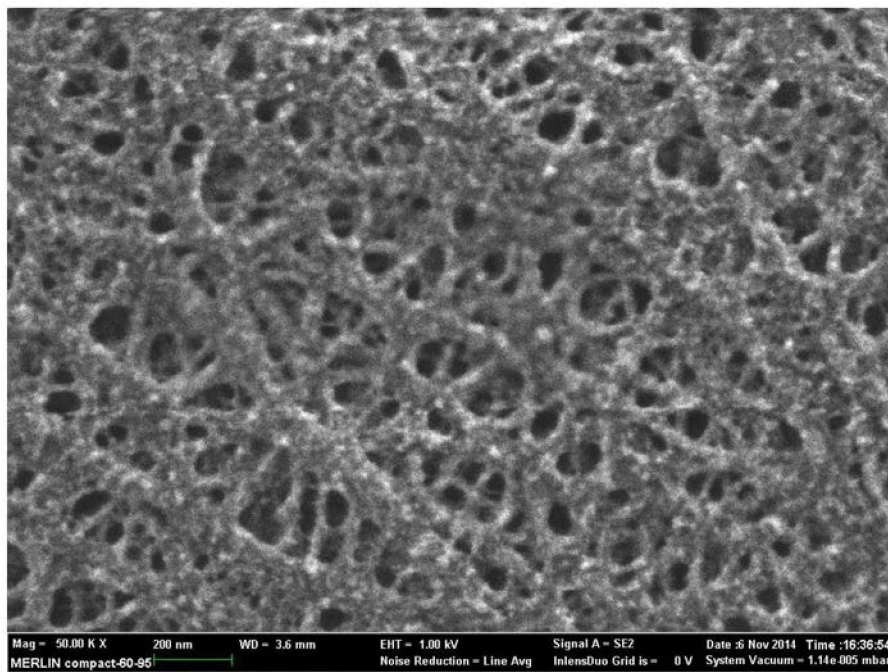


图2

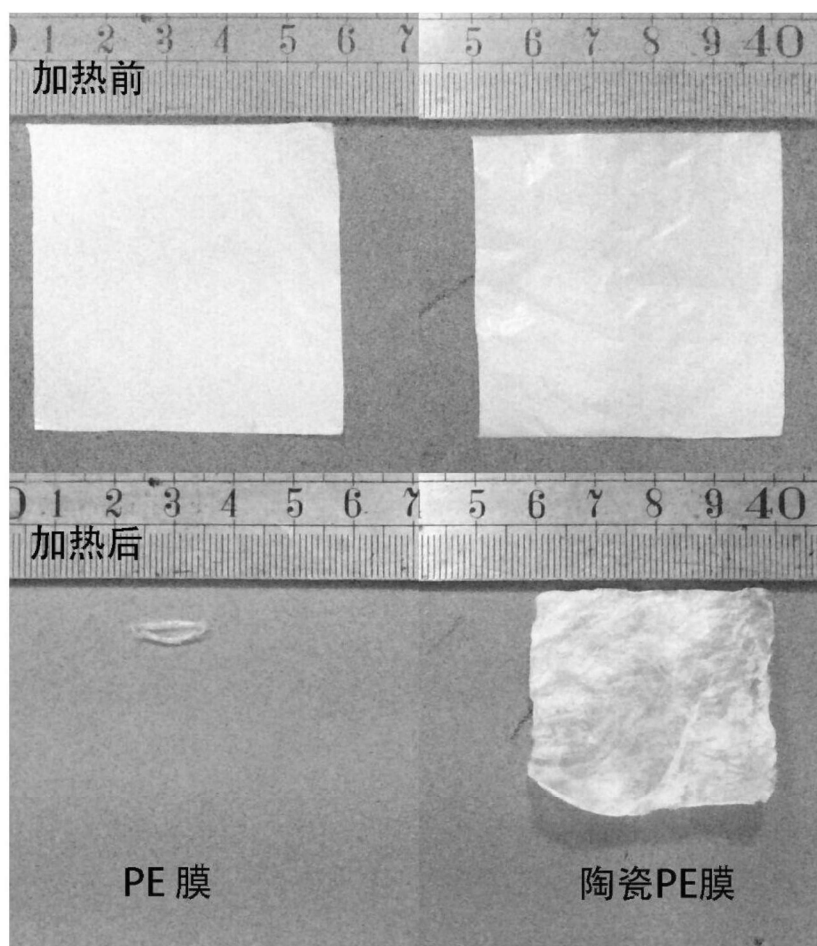


图3

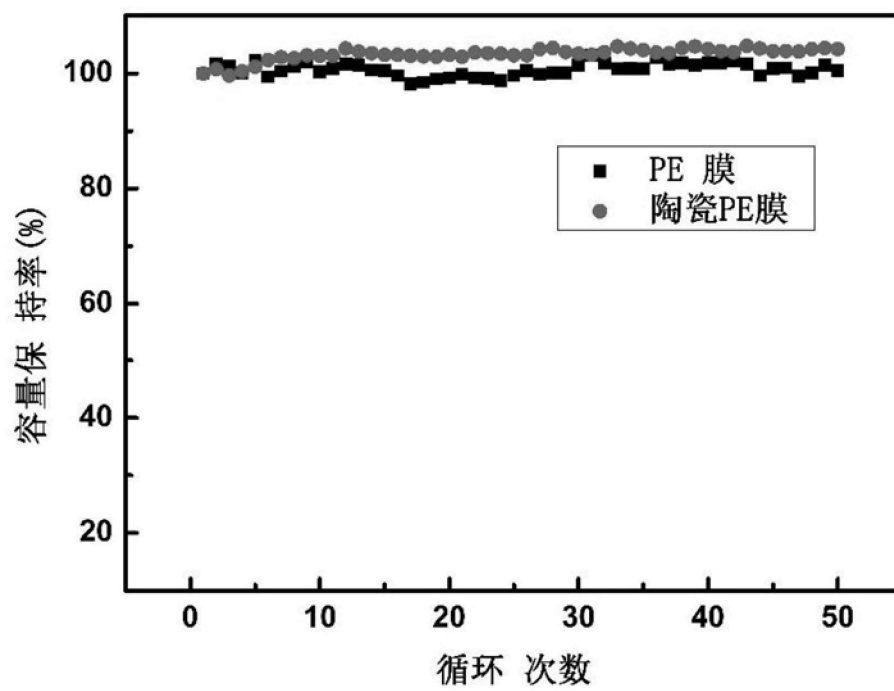


图4