



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110350214 B

(45) 授权公告日 2021.02.02

(21) 申请号 201910626426.0

(22) 申请日 2019.07.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110350214 A

(43) 申请公布日 2019.10.18

(73) 专利权人 佛山市金辉高科光电材料股份有限公司
地址 528000 广东省佛山市禅城区季华一路28号一座二幢17层

(72) 发明人 黄维 邱钧锋 张伟

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224
代理人 谭露盈

H01M 8/0239 (2016.01)

H01M 8/0243 (2016.01)

H01M 8/0245 (2016.01)

H01M 12/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105932204 A, 2016.09.07

CN 105304846 A, 2016.02.03

审查员 李爽

(51) Int. Cl.

H01M 8/0236 (2016.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

锌空气电池隔膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锌空气电池隔膜及其制备方法,所述锌空气电池隔膜包括基膜和形成在所述基膜上的改性涂层,所述基膜由无纺布隔膜和聚烯烃微孔隔膜通过复合工艺复合制成,所述改性涂层包括耐碱亲水性聚合物胶黏剂;所述无纺布隔膜的厚度为30 μm至150 μm,平均孔径为1 μm至100 μm,孔隙率为40%至90%;所述聚烯烃微孔隔膜厚度为5 μm至35 μm,平均孔径为1nm至60nm,孔隙率为30%至60%。



1. 一种锌空气电池隔膜,其特征在于,包括基膜和形成在所述基膜上的改性涂层,所述基膜由无纺布隔膜和聚烯烃微孔隔膜通过热压复合制成,所述改性涂层包括耐碱亲水性聚合物胶黏剂;

所述无纺布隔膜的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$,平均孔径为 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$,孔隙率为40%至90%;

所述聚烯烃微孔隔膜厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $35\mu\text{m}$,平均孔径为 1nm 至 60nm ,孔隙率为30%至60%。

2. 根据权利要求1所述的锌空气电池隔膜,其特征在于,所述无纺布隔膜的厚度为 $50\mu\text{m}$ 至 $130\mu\text{m}$,平均孔径为 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$,孔隙率为50%至80%;所述聚烯烃微孔隔膜的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$,平均孔径为 10nm 至 50nm ,孔隙率为30%至50%。

3. 根据权利要求1所述的锌空气电池隔膜,其特征在于,所述无纺布隔膜的材料为聚丙烯类无纺布、聚乙烯类无纺布、木质纤维素类无纺布、醋酸纤维素类无纺布中的至少一种,所述聚烯烃微孔隔膜的材料为聚丙烯和聚乙烯中的至少一种;所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂为聚乙烯醇类胶黏剂、聚氧化乙烯类胶黏剂、丁苯橡胶类胶黏剂、聚乙烯吡咯烷酮类、聚苯硫醚类胶黏剂中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的锌空气电池隔膜,其特征在于,所述热压复合的温度为 80°C 至 200°C ,加载压力为 0.2MPa 至 1.5MPa 。

5. 根据权利要求1所述的锌空气电池隔膜,其特征在于,所述基膜的厚度为 $20\mu\text{m}$ 至 $170\mu\text{m}$,孔隙率为35%至85%。

6. 根据权利要求1所述的锌空气电池隔膜,其特征在于,所述基膜的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$,孔隙率为35%至80%。

7. 根据权利要求1所述的锌空气电池隔膜,其特征在于,所述改性涂层还包括与所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂均匀混合的无机陶瓷粒子和助剂中的至少一种,所述改性涂层的厚度为 $1\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求7所述的锌空气电池隔膜,其特征在于,所述无机陶瓷粒子和所述耐碱亲水性聚合物黏胶剂的重量比为 $0.2\sim 18$,所述无机陶瓷粒子为二氧化硅、碳酸钙、二氧化钛、氧化铝、氧化镁、氧化锆、硫酸钡、钛酸钡中的至少一种,所述无机陶瓷粒子的粒径为 $0.02\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求7所述的锌空气电池隔膜,其特征在于,所述无机陶瓷粒子的粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $2\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求1所述的锌空气电池隔膜,其特征在于,所述改性涂层还包括与所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂均匀混合的无机陶瓷粒子和助剂,所述改性涂层中所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂的重量份数为 $5\sim 50$,所述无机陶瓷粒子的重量份数为 $10\sim 90$,所述助剂的重量份数为 $0.1\sim 8$ 。

11. 一种根据权利要求1-8任一项所述锌空气电池隔膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将所述无纺布隔膜和所述聚烯烃微孔隔膜进行所述热压复合制成所述基膜;

将所述耐碱亲水性聚合物黏胶剂溶解在溶剂中并制成涂料,所述涂料的固含量为5%至50%;

将所述涂料涂覆在所述基膜上,干燥后得到所述锌空气电池隔膜。

12. 根据权利要求11所述锌空气电池隔膜的制备方法,其特征在于,所述将所述耐碱亲水性聚合物黏胶剂溶解在溶剂中制成涂料的步骤,还包括,向所述涂料中加入无机陶瓷粒子和/或助剂。

锌空气电池隔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池隔膜技术领域,特别是涉及一种锌空气电池隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着环境污染、能源危机等世界性难题越来越受到关注,目前商业化的常规锂离子电池已经难以满足人们对电池低成本、高能量密度等方面要求。锌空气电池作为一种新型电池,以锌片或锌膏作为负极、活性炭吸附空气中的氧气作正极、高浓度碱溶液作电解液、耐碱性薄膜作正负极隔膜,兼备低成本、高能量、长寿命、安全、环保、可以灵活定制等特点,有望打破现有的多个蓄电池市场竞争格局,是一项非常有市场竞争力和市场前景的电池技术。

[0003] 锌空气电池中多以KOH/NH₄Cl水溶液作电解液,所有组件必须能耐受强碱腐蚀,尤其是隔膜。同时隔膜还需具有一定机械强度、良好吸液保液、合适孔隙率以及良好耐热性能等能力。为了改善传统隔膜而适用于锌空气电池,现有研究做了很多尝试,如采用玻璃纸为基材,经聚合物乳液浸泡、烘干,制得有良好的湿强度和耐碱性的隔膜,采用PP微孔膜作基膜,磷酸酯、磺酸酯类化合物改性得到的改性隔膜,但这些隔膜仍很多问题,例如玻璃纸为基材的隔膜柔韧性差、长期使用稳定性差,PP微孔膜为基膜的隔膜机械强度差、耐碱性差,而采用辐射接枝的方法来改善其吸液保液能力的隔膜则较难保证辐射接枝均匀性,影响隔膜后期使用。总的来说,这些技术均未获得综合性能良好的锌空气电池隔膜。

发明内容

[0004] 基于此,有必要提供一种锌空气电池隔膜及其制备方法。

[0005] 本发明提供一种锌空气电池隔膜,包括基膜和形成在所述基膜上的改性涂层,所述基膜由无纺布隔膜和聚烯烃微孔隔膜通过热压复合制成,所述改性涂层包括耐碱亲水性聚合物胶黏剂;

[0006] 所述无纺布隔膜的厚度为30 μ m至150 μ m,平均孔径为1 μ m至100 μ m,孔隙率为40%至90%;

[0007] 所述聚烯烃微孔隔膜厚度为5 μ m至35 μ m,平均孔径为1nm至60nm,孔隙率为30%至60%。

[0008] 在其中一个实施例中,所述无纺布隔膜的厚度为50 μ m至130 μ m,平均孔径为1 μ m至50 μ m,孔隙率为50%至80%;所述聚烯烃微孔隔膜的厚度为5 μ m至25 μ m,平均孔径为10nm至50nm,孔隙率为30%至50%。

[0009] 在其中一个实施例中,所述无纺布隔膜的面密度为5g/cm²至40g/cm²。

[0010] 在其中一个实施例中,所述无纺布隔膜的材料为聚丙烯类无纺布、聚乙烯类无纺布、木质纤维素类无纺布、醋酸纤维素类无纺布中的至少一种,所述聚烯烃微孔隔膜的材料为聚丙烯和聚乙烯中的至少一种。

[0011] 在其中一个实施例中,所述热压复合的温度为80 $^{\circ}$ C至200 $^{\circ}$ C,加载压力为0.2MPa至

1.5MPa。

[0012] 在其中一个实施例中,所述基膜的厚度为20 μm 至170 μm ,孔隙率为35%至85%。

[0013] 在其中一个实施例中,所述基膜的厚度为30 μm 至150 μm ,孔隙率为35%至80%。

[0014] 在其中一个实施例中,所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂为聚乙烯醇类胶黏剂、聚氧化乙烯类胶黏剂、丁苯橡胶类胶黏剂、聚乙烯吡咯烷酮类、聚苯硫醚类胶黏剂中的至少一种。

[0015] 在其中一个实施例中,所述改性涂层还包括与所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂均匀混合的无机陶瓷粒子和助剂中的至少一种。

[0016] 在其中一个实施例中,所述无机陶瓷粒子和所述耐碱亲水性聚合物黏胶剂的重量比为0.2~18。

[0017] 在其中一个实施例中,所述无机陶瓷粒子为二氧化硅、碳酸钙、二氧化钛、氧化铝、氧化镁、氧化锆、硫酸钡、钛酸钡等中的至少一种。

[0018] 在其中一个实施例中,所述无机陶瓷粒子的粒径为0.02 μm 至20 μm 。

[0019] 在其中一个实施例中,所述无机陶瓷粒子的粒径为0.2 μm 至2 μm 。

[0020] 在其中一个实施例中,所述改性涂层还包括与所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂均匀混合的无机陶瓷粒子和助剂,所述改性涂层中所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂的重量份数为5~50,所述无机陶瓷粒子的重量份数为10~90,所述助剂的重量份数为0.1~8。

[0021] 在其中一个实施例中,所述改性涂层的厚度为1 μm 至20 μm 。

[0022] 本发明还提供一种所述锌空气电池隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 将所述无纺布隔膜和所述聚烯烃微孔隔膜进行所述热压复合制成所述基膜;

[0024] 将所述耐碱性聚合物黏胶剂溶解在溶剂中制成涂料;

[0025] 将所述涂料涂覆在所述基膜上,干燥后得到所述锌空气电池隔膜。

[0026] 在其中一个实施例中,所述将所述耐碱性聚合物黏胶剂溶解在溶剂中制成涂料的步骤,还包括,向所述涂料中加入所述无机陶瓷粒子和/或所述助剂。

[0027] 在其中一个实施例中,所述涂料的固含量为5%至50%。

[0028] 本发明进一步提供一种锌空气电池,包括所述的锌空气电池隔膜或由所述的锌空气电池隔膜的制备方法得到的锌空气电池隔膜。

[0029] 本发明提供的锌空气电池隔膜,将无纺布隔膜和聚烯烃微孔隔膜复合作为基膜,通过无纺布隔膜的厚度、平均孔径、孔隙率和聚烯烃微孔隔膜的厚度、平均孔径和孔隙率的相互配合,使复合得到的基膜相比现有隔膜材料具有更高的湿态机械强度和更佳的孔隙率和透气度,同时所述基膜上还形成有包括耐碱亲水性聚合物胶黏剂的改性涂层,耐碱亲水性聚合物黏胶剂具有优异的耐碱性和亲水性并且还有良好的胶黏作用,不仅能提高隔膜表面的亲水性,还能渗透隔膜孔隙改善孔隙疏水问题。基膜和改性涂层相互协同,使得所述锌空气电池隔膜具有更高的湿态机械强度、更佳的孔隙率和透气度,并且能在隔膜表面、内部形成三维立体的亲水润湿通道和良好吸湿保液能力,同时还具有优良的耐碱性,综合性能优异。

附图说明

[0030] 图1为本发明实施例提供的锌空气电池隔膜结构示意图。

具体实施方式

[0031] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下通过实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0032] 请参阅图1,本发明实施例提供一种锌空气电池隔膜,包括基膜100和形成在所述基膜100上的改性涂层200,所述基膜100由无纺布隔膜110和聚烯烃微孔隔膜120通过热压复合制成,所述改性涂层200包括耐碱亲水性聚合物胶黏剂;所述无纺布隔膜110的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$,平均孔径为 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$,孔隙率为40%至90%;所述聚烯烃微孔隔膜120厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $35\mu\text{m}$,平均孔径为 1nm 至 60nm ,孔隙率为30%至50%。

[0033] 本发明提供的锌空气电池隔膜,将无纺布隔膜和聚烯烃微孔隔膜复合作为基膜,通过无纺布隔膜的厚度、平均孔径、孔隙率和聚烯烃微孔隔膜的厚度、平均孔径和孔隙率的相互配合,使复合得到的基膜相比现有隔膜材料具有更高的湿态机械强度和更佳的孔隙率和透气度,同时所述基膜上还形成有包括耐碱亲水性聚合物胶黏剂的改性涂层,耐碱亲水性聚合物黏胶剂具有优异的耐碱性和亲水性并且还有良好的胶黏作用,不仅能提高隔膜表面的亲水性,还能渗透隔膜孔隙改善孔隙疏水问题。基膜和改性涂层相互协同,使得所述锌空气电池隔膜具有更高的湿态机械强度、更佳的孔隙率和透气度,并且能在隔膜表面、内部形成三维立体的亲水润湿通道和良好吸湿保液能力,同时还具有优良的耐碱性,综合性能优异。

[0034] 在一优选实施例中,无纺布隔膜110的厚度为 $50\mu\text{m}$ 至 $130\mu\text{m}$,平均孔径为 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$,孔隙率为50%至80%;所述聚烯烃微孔隔膜120的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$,平均孔径为 10nm 至 50nm ,孔隙率为30%至50%。发明人经过大量实验得到上述较优选的所述无纺布隔膜110厚度、平均孔径以及孔隙率的范围以及所述聚烯烃微孔隔膜120的厚度、平均孔径以及孔隙率的范围,该范围内,无纺布隔膜110和聚烯烃微孔隔膜120可以更好的配合,以形成更高湿态机械强度、更佳孔隙率和透气度的基膜100。

[0035] 无纺布隔膜110的材料可选自聚丙烯类无纺布、聚乙烯类无纺布、木质纤维素类无纺布、醋酸纤维素类无纺布中的至少一种,所述聚烯烃微孔隔膜120的材料可选自聚丙烯和聚乙烯中的至少一种。所述聚丙烯类无纺布材料包括聚丙烯、改性聚丙烯、聚丙烯衍生聚合物中的一种或多种。所述聚乙烯类无纺布包括聚乙烯、改性聚乙烯、聚乙烯衍生聚合物中的一种或多种。所述木质纤维素无纺布包括木质纤维素、改性木质纤维素、木质纤维素衍生物中的一种或多种。所述醋酸纤维素无纺布包括醋酸纤维素、改性醋酸纤维素、醋酸纤维素衍生物中的一种或多种。

[0036] 在一实施例中,无纺布隔膜110的面密度为 $5\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $40\text{g}/\text{cm}^2$,在该面密度范围内的无纺布隔膜作为所述锌空气电池隔膜具有更好的机械强度。

[0037] 无纺布隔膜110和聚烯烃微孔隔膜120通过复合工艺复合制成所述基膜100,优选的,所述复合工艺为热压复合,所述热压复合的温度为 80°C 至 200°C ,加载压力为 0.2MPa 至 1.5MPa 。所述热压复合能够使所述无纺布隔膜110和所述聚烯烃微孔隔膜120的结合强度更好,稳定性更高,隔膜热收缩得到抑制。

[0038] 在一实施例中,基膜100的厚度为 $20\mu\text{m}$ 至 $170\mu\text{m}$,孔隙率为35%至85%。在另一实施例中,基膜100的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$,孔隙率为35%至80%。在该厚度、平均孔径、孔隙率范

围内,所述锌空气电池隔膜具有更高的湿态机械强度、更佳的透气度。基膜100的透气率为200至1000s/100ml air。

[0039] 在一实施例中,基膜100的剥离强度大于80N/m。

[0040] 所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂耐碱液腐蚀且具有良好的亲水性,同时本身具有黏合作用。所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂可选自聚乙烯醇类胶黏剂、聚氧化乙烯类胶黏剂、丁苯橡胶类胶黏剂、聚乙烯吡咯烷酮类、聚苯硫醚类胶黏剂中的至少一种。发明人经过大量实验得到上述较优的黏胶剂种类,由此使得形成在基膜100表面的改性涂层200具有极佳的黏附性、剥离强度以及耐碱性,其中聚乙烯醇类胶黏剂、聚氧化乙烯类胶黏剂效果更佳。

[0041] 各类所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂可由对应的聚合物、改性聚合物以及衍生聚合物中的一种或多种聚合物制备得到。例如,所述聚乙烯醇类胶黏剂由聚乙烯醇、改性聚乙烯醇以及聚乙烯醇衍生聚合物中的一种或多种聚合物制备得到。所述聚氧化乙烯类胶黏剂由聚氧化乙烯、改性聚氧化乙烯以及聚氧化乙烯衍生聚合物中的一种或多种聚合物制备得到。所述丁苯橡胶类胶黏剂由丁苯橡胶、改性丁苯橡胶以及丁苯橡胶衍生聚合物中的一种或多种聚合物制备得到。所述聚乙烯吡咯烷酮类胶黏剂由聚乙烯吡咯烷酮、改性聚乙烯吡咯烷酮以及聚乙烯吡咯烷酮衍生聚合物中的一种或多种聚合物制备得到。所述聚苯硫醚类胶黏剂由聚苯硫醚、改性聚苯硫醚以及聚苯硫醚衍生聚合物中的一种或多种聚合物制备得到。

[0042] 在一实施例中,改性涂层200还包括无机陶瓷粒子。所述无机陶瓷粒子与水接触的润湿角较小,粒子间隙易于“锁住”电解液,具有良好的吸湿保液能力,同时还具有良好的耐热性能。此外,在改性涂层200中添加所述无机陶瓷粒子,能够有效解决所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂易堵塞基膜100孔隙,影响离子传输的问题。所述无机陶瓷粒子与所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂协同作用,降低界面张力,提高隔膜的吸湿保液能力,从而更利于电池中离子的传输,同时使隔膜具有优异的耐热性,综合提供电池性能。

[0043] 在一实施例中,所述无机陶瓷粒子和所述耐碱亲水性聚合物黏胶剂的重量比为0.2-18。在该质量比范围内,隔膜不易发生热收缩,具有极佳的黏附性、剥离强度、耐热性、稳定性和电导率。超出该比例范围,一方面,若所述耐碱亲水性聚合物黏胶剂的量过多,所述改性涂层200的黏附性变强,但透气性增加较大,且易堵塞隔膜孔隙,影响离子传输;另一方面,若所述无机陶瓷粒子的量过多,所述改性涂层200的黏附性变差,剥离强度不够,易造成所述改性涂层200的脱落。该质量比范围内的所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂与所述无机陶瓷粒子,可产生明显的协同作用,显著提高隔膜的吸湿保液性以及隔膜表面和孔间的亲水性。

[0044] 所述无机陶瓷粒子为碱土金属氧化物、碱土金属氢氧化物、碱土金属盐类、两性金属氧化物、两性金属氢氧化物、两性金属盐类中的至少一种。在一实施例中,所述无机陶瓷粒子选自二氧化硅、碳酸钙、二氧化钛、氧化铝、氧化镁、氧化锆、硫酸钡、钛酸钡等中的至少一种。发明人经过大量实验得到上述无机粒子种类,所述无机陶瓷粒子具有综合较佳的耐碱性和耐热性。其中,氧化铝具有更佳的效果。在一实施例中,所述无机陶瓷粒子表面还含有羟基、羧基、氨基等其他亲水活性基团,进一步提高隔膜的亲水性。

[0045] 在一实施例中,所述无机陶瓷粒子的粒径为0.2 μm 至2 μm 。该粒径范围内的所述无机陶瓷粒子与所述耐碱亲水性聚合物的配合协同作用更好,更有利于提高隔膜的吸湿保液

能力。

[0046] 在一实施例中,改性涂层200还包括助剂,所述助剂可包括成膜助剂、分散助剂、表面活性助剂中的一种或多种。所述助剂的种类可根据实际需求进行调整。

[0047] 在一实施例中,改性涂层200包括耐碱亲水性聚合物黏胶剂、无机陶瓷粒子和助剂,所述耐碱亲水性聚合物胶黏剂的重量份数为5~50,所述无机陶瓷粒子的重量份数为10~90,所述助剂的重量份数为0.1~8。发明人经过大量实验得到上述改性涂层200的组合配比,该改性涂层200与基膜100配合能够使隔膜具有更优的综合性能。

[0048] 在一实施例中,改性涂层200的厚度优选为1 μ m至20 μ m,优选为1 μ m至10 μ m。

[0049] 在一实施例中,改性涂层200只形成在所述无纺布隔膜110层;在另一实施例中,所述改性涂层200只形成在所述聚烯烃微孔隔膜120层;在一优选实施例中,所述改性涂层200形成在所述无纺布隔膜110层和所述聚烯烃微孔隔膜120层。

[0050] 本发明实施例还提供一种所述锌空气电池隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0051] S10,将所述无纺布隔膜110和所述聚烯烃微孔隔膜120进行所述热压复合制成所述基膜100;

[0052] S20,将所述耐碱性聚合物黏胶剂溶解在溶剂中并制成涂料;

[0053] S30,将所述涂料涂覆在所述基膜100上,干燥后得到所述锌空气电池隔膜。

[0054] 在一实施例中,所述涂料中还包括所述无机陶瓷粒子和所述助剂,步骤S20,还包括向所述涂料中加入所述无机陶瓷粒子和所述助剂。为了使所述涂料分散均匀,可将所述涂料置于分散剂中高速分散得到均一悬浮分散液。

[0055] 在一实施例中,所述溶剂为水,所述涂料的固含量为5%至50%。

[0056] 所述干燥的方式不限,优选的利用鼓风干燥箱进行干燥,干燥的温度为50 $^{\circ}$ C至100 $^{\circ}$ C。

[0057] 所述涂覆方式与不限,优选的,可以是浸涂或辊涂中的一种,可以单面涂覆也可以双面涂覆,较优选的为双面浸涂。

[0058] 本发明实施例还提供一种锌空气电池,包括所述的锌空气电池隔膜或由所述的锌空气电池隔膜的制备方法得到的锌空气电池隔膜。

[0059] 实施例1

[0060] 将厚度为30 μ m、平均孔径为25 μ m、孔隙率为70%的聚丙烯无纺布隔膜和厚度为16 μ m、平均孔径为10nm至50nm、孔隙率为40%的聚丙烯微孔隔膜进行热压复合,热压温度为120 $^{\circ}$ C,加载压力为0.5Mpa,热压复合得到所述基膜的厚度为40 μ m、孔隙率为55%。

[0061] 将20重量份的聚乙烯醇黏胶剂溶解于水中,再加入79重量份的氧化铝和1重量份的助剂,在分散机中配制成均一分散的涂料。

[0062] 将上述的基膜浸渍于涂料中,经线棒或辊面刮涂控厚后置于鼓风干燥箱中,室温干燥得到锌空气电池隔膜,涂层总厚度为4 μ m。

[0063] 实施例2-实施例5

[0064] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,聚丙烯无纺布隔膜的厚度和聚丙烯微孔隔膜的厚度不同,实施例2-实施例5中聚丙烯无纺布隔膜和聚丙烯微孔隔膜的厚度如表1所示:

[0065] 表1

[0066]		实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
	聚丙烯无纺布隔膜110厚度	50 μm	90 μm	120 μm	150 μm
	聚丙烯微孔隔膜厚度	16 μm	16 μm	30 μm	30 μm
	热压复合后的基膜100厚度	57 μm	91 μm	128 μm	153 μm

[0067] 实施例6-实施例9

[0068] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,聚丙烯无纺布隔膜、聚丙烯微孔隔膜的孔径和孔隙率不同,实施例6-实施例9中聚丙烯无纺布隔膜和聚丙烯微孔隔膜的孔径和孔隙率如表2所示:

[0069] 表2

		实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
	聚丙烯无纺布隔膜 110	25 μm	25 μm	25 μm	25 μm
	平均孔径、孔隙率	50%	60%	60%	70%
[0070]	聚丙烯微孔隔膜平均孔径、孔隙率	25nm	25nm	40nm	25nm
		40%	40%	40%	50%
	热压复合后的基膜 100	40 μm	39 μm	39 μm	38 μm
	厚度、孔隙率	40.7%	44.6%	44.5%	54.7%

[0071] 实施例10-实施例13

[0072] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,聚乙烯醇黏胶剂、氧化铝和助剂的比例不同,实施例10-实施例13中聚乙烯醇黏胶剂、氧化铝和助剂的重量份数如表3所示:

[0073] 表3

[0074]		实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
	聚乙烯醇黏胶剂	5份	10份	30份	50份
	氧化铝	92份	88份	69份	49份
	助剂	3份	2份	1份	1份

[0075] 实施例14

[0076] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,无纺布隔膜110的材料为醋酸纤维素。

[0077] 实施例15

[0078] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,改性涂层中耐碱亲水性聚合物黏胶剂为聚氧化乙烯黏胶剂,聚氧化乙烯黏胶剂的重量份数为19份,助剂的重量份数为2份,还包括79重量份的氧化铝。

[0079] 实施例16

[0080] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,基膜中隔膜为聚乙烯微孔隔膜,热压温度为110 $^{\circ}\text{C}$,压力0.5MPa。

[0081] 实施例17

[0082] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,涂料中仅含有聚乙烯醇胶黏剂,

不含氧化铝。

[0083] 对比例1

[0084] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,基膜仅为聚丙烯无纺布隔膜。

[0085] 对比例2

[0086] 与实施例1的制备方法基本相同,不同之处在于,基膜仅为聚丙烯微孔隔膜。

[0087] 测试例

[0088] 将各实施例和对比例制备得到的锌空气电池隔膜进行性能测试,测试方法如下:

[0089] 1、基本性能测试

[0090] 透气率、热收缩率、穿刺强度等基本性能数据测试参照国标或ASTM测试方法。

[0091] 2、接触角测试

[0092] 在标准测试条件下,测量液滴与固体表面的接触角。实验中液滴为水滴和7mol/L的KOH溶液。测试表面为聚丙烯微孔隔膜表面。

[0093] 测试结果如表6、表7所示:

[0094] 表6基本性能参数对比

[0095]

项目	厚度 (μm)	透气率 (s/100ml)	面密度 (g/cm^2)	热收缩率 90 $^{\circ}\text{C}$ *1h(MD,TD)	热收缩率 120 $^{\circ}\text{C}$ *1h(MD,TD)	穿刺强 度 (g)
实施例 1 基膜	40	353	21.36	-0.3, 0.7	-0.4, 2.1	422

实施例 1	44	421	29.62	-0.1, 0.3	-0.1, 1.1	439
实施例 2	61	435	37.71	-0.1, 0.3	-0.1, 1.0	448
实施例 3	95	465	44.57	-0.1, 0.2	-0.1, 0.9	452
实施例 4	132	487	56.65	-0.1, 0.2	-0.1, 0.9	464
实施例 5	158	519	62.82	-0, 0.2	-0, 0.7	472
实施例 6	44	431	31.08	-0.1, 0.3	-0.1, 1.0	440
实施例 7	43	422	30.74	-0.1, 0.3	-0.1, 1.0	432
实施例 8	43	416	30.36	-0.1, 0.3	-0.1, 1.0	437
实施例 9	42	414	29.31	-0.1, 0.3	-0.1, 1.1	423
实施例 10	44	398	30.68	-0.1, 0.2	-0.1, 0.7	436
实施例 11	44	411	28.03	-0.1, 0.2	-0.1, 0.8	438
[0096] 实施例 12	44	672	27.14	-0.1, 0.4	-0.1, 1.2	442
实施例 13	44	880	26.77	-0.1, 0.5	-0.1, 1.5	446
实施例 14	44	383	29.65	-0.1, 0.4	-0.1, 1.2	432
实施例 15	44	404	30.47	-0.1, 0.4	-0.1, 1.3	445
实施例 16	44	424	29.45	-0.1, 0.3	-0.1, 1.2	437
实施例 17	44	21732	23.44	-0.2, 0.8	-0.3, 1.8	429
对比例 1	34	0	20.44	-0.1, 0.3	-0.3, 1.1	120
对比例 2	20	414	17.06	-0.1, 0.4	-0.3, 1.2	314

[0097] 从表6的结果可以看出,本发明制备的锌空气电池隔膜中无纺布隔膜110的厚度30 μm 至150 μm ,平均孔径1-100 μm ,孔隙率40%至90%范围内,聚烯烃微孔隔膜120厚度5 μm 至35 μm ,平均孔径1nm至60nm,孔隙率30%至50%范围内,锌空气电池隔膜具有优异的透气性和热收缩率,穿刺强度高。

[0098] 另外,实施例17仅涂覆聚合物聚乙烯醇后,透气率剧增,约为实施例1基膜100透气

率的51倍；而实施例1中，透气率增加小于30%，热收缩率改善较多。

[0099] 表7接触角测试结果

	初始样品水接触角测试	7mol/L KOH 溶液接触角测试	7mol/L KOH 溶液浸泡处理 24h 后水接触角测试
实施例 1	35.57°	42.56°	37.62°
实施例 2	34.92°	42.68°	38.35°
实施例 3	34.88°	43.29°	37.25°
实施例 4	35.72°	42.44°	37.39°
实施例 5	36.04°	42.18°	36.98°
实施例 6	34.16°	40.08°	34.25°
实施例 7	34.27°	41.17°	35.39°
[0100] 实施例 8	36.17°	41.63°	36.84°
实施例 9	33.86°	40.37°	33.75°
实施例 10	51.78°	61.08°	53.20°
实施例 11	56.36°	64.45°	58.33°
实施例 12	30.22°	35.42°	31.39°
实施例 13	30.14°	63.21°	30.68°
实施例 14	28.03°	28.27°	28.07°
实施例 15	40.54°	44.37°	42.24°
实施例 16	35.34°	42.67°	37.21°
实施例 1	126.33°	130.74°	129.81°
[0101] 基膜 100			
对比例 1	69.33°	73.18°	70.22°
对比例 2	85.38°	94.13°	93.27°

[0102] 从表7可以看出，实施例1-16制备的锌空气电池隔膜与水滴、KOH溶液的接触角均小于70°，与对比例1-2制备的锌空气电池隔膜相比，实施例1-16制备的锌电池隔膜表现出更优的亲水特性，且在KOH溶液处理24h后仍然能够保持良好的亲水特性，其具有优良的耐碱稳定性。

[0103] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

[0104] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不

不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

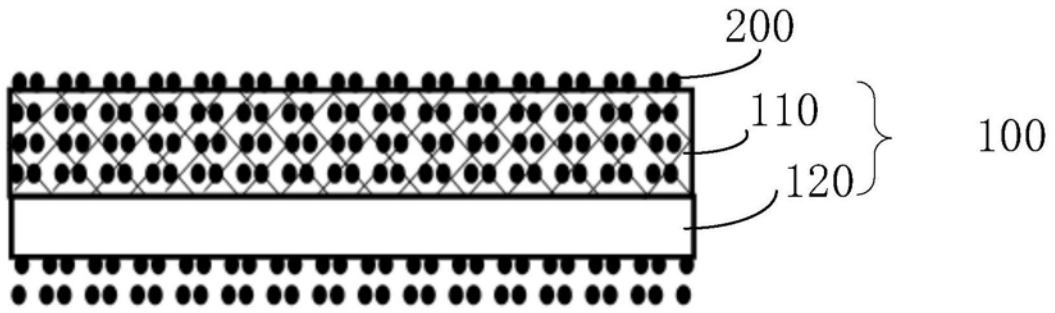


图1