



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113921991 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 23

(21) 申请号 202111170249.3

(22) 申请日 2021.10.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113921991 A

(43) 申请公布日 2022.01.11

(73) 专利权人 河南师范大学
地址 453002 河南省新乡市建设东路46号
专利权人 新乡市中科科技有限公司
河南省动力电池创新中心有限公司

(72) 发明人 李向南 杨书廷 周其斌 王向东
林玉燕

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理有限公司 11562
专利代理师 程小芳

(51) Int.Cl.

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/491 (2021.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 1794363 A, 2006.06.28

US 2017294648 A1, 2017.10.12

KR 20140102567 A, 2014.08.22

CN 110911617 A, 2020.03.24

CN 103715384 A, 2014.04.09

丁星乐. 含硼体系薄膜的制备及其储锂性能研究.《工程科技II辑》.2015,全文.

审查员 王小兰

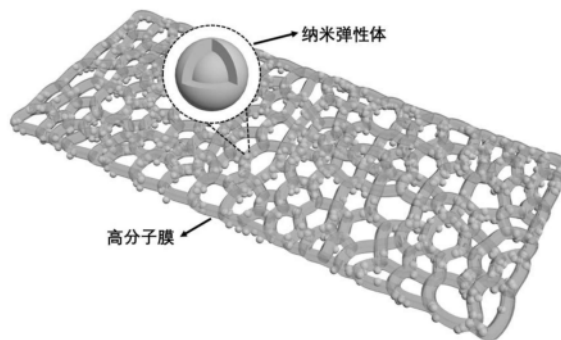
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种锂离子电池高安全隔膜及其制备方法
和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池高安全隔膜及其制备方法和应用,属于电化学电池隔膜技术领域。锂离子电池高安全隔膜的制备方法包括:将纳米弹性体与高分子材料混合均匀后加入造孔剂、塑化剂,加热得到混合物熔体,然后依次经挤出流延、双向拉伸、热定型后得到在高分子膜上分散着纳米弹性体的隔膜材料;隔膜材料上的纳米弹性体随着环境温度的升高体积逐渐膨胀,当达到一定温度时,膨胀的纳米弹性体致使隔膜的孔径逐渐变小,直至锂离子不能通过,电化学反应停止;当环境温度降低时,纳米弹性体逐渐收缩,隔膜纳米微孔逐渐恢复,电化学反应继续进行,最终实现“开关”孔隙的效果,有效提高锂离子电池在充放电过程中的安全性和可靠性。



1. 一种锂离子电池高安全隔膜,其特征在于,由纳米弹性体和高分子膜组成,纳米弹性体分散在高分子膜内部;

所述纳米弹性体以无机纳米颗粒为内核,弹性高分子材料为外壳;所述高分子膜具有多孔结构,孔隙率为44.4%~48.6%;

所述无机纳米颗粒为 B_2O_3 纳米颗粒;所述弹性高分子材料为橡胶;

所述纳米弹性体的制备具体包括:将无机纳米颗粒和弹性高分子材料混合均匀后加入稳定剂、溶剂、分散剂加热分散均匀后得到所述纳米弹性体;所述弹性高分子材料与无机纳米颗粒的质量比为1.25:1;

所述加热的温度为160°C。

2. 一种根据权利要求1所述的锂离子电池高安全隔膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将纳米弹性体与高分子材料混合均匀后加入造孔剂、塑化剂,加热得到混合物熔体,然后依次经挤出流延、双向拉伸、热定型后得到所述锂离子电池高安全隔膜。

3. 根据权利要求2所述的锂离子电池高安全隔膜的制备方法,其特征在于,所述高分子材料包括聚四氟乙烯或聚丙烯中的一种;所述高分子材料与纳米弹性体的质量比为1:0.01~0.1。

4. 根据权利要求2所述的锂离子电池高安全隔膜的制备方法,其特征在于,所述高分子材料与纳米弹性体的质量比为1:0.02~0.07。

5. 根据权利要求2所述的锂离子电池高安全隔膜的制备方法,其特征在于,所述加热得到混合物熔体的加热温度为160~350°C;所述造孔剂为过氧乙酰硝酸酯;所述塑化剂为邻苯二甲酸二丁酯。

6. 一种根据权利要求1所述的锂离子电池高安全隔膜在锂离子电池制备中的应用。

一种锂离子电池高安全隔膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学电池隔膜技术领域,特别是涉及一种锂离子电池高安全隔膜及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池材料中除了正、负极、电解液外,隔膜材料同样是锂电池中不可缺少的关键材料之一,它的主要作用是将电池的正极和负极阻隔开,并能使锂离子在正负极之间自由传输通过。对于电池的安全性能来说,隔膜必须是非常好的绝缘体,同时对于电池的使用来说,隔膜必须有一定的孔道用来传输离子。因此,隔膜材料的质量好坏直接影响电池的安全性能及容量等。为了保证锂离子电池的装配和安全,需要锂电池隔膜具有一定的物理强度。

[0003] 当锂离子电池发生过充或者外部短路时,其内部会发生剧烈的放热反应。当温度接近聚合物熔点时,隔膜的微孔熔融闭合,从而在内部阻断离子的传输,起到保护电池的作用。闭合温度和隔膜使用材质的熔点有关,通常聚乙烯材料的熔点为128到135℃之间,聚丙烯材料的熔点在150到165℃之间。当电池内部自热或外部短路使电池内部温度升高,超过闭合温度后,隔膜的热熔稳定继续上升从而造成隔膜大面积的破裂,使得电池完全短路。从锂电池的安全考虑,隔膜应具有较低的闭孔温度和较高的破膜温度。

[0004] 目前大多数研究将重点放在隔膜的无机涂层上。无机涂层复合物隔膜也叫陶瓷复合膜,是以聚烯烃隔膜为支撑膜,如PE(聚乙烯)或者PP(聚丙烯),在其表面涂覆一定厚度的具有耐高温性质的无机颗粒,如氧化铝(Al_2O_3) (Radiation Physics and Chemistry, 2017, 132:65-70)、氧化硅(SiO_2) (Journal of Membrane Science, 2017, 535:151-157)或者氧化锆(ZrO_2) (Journal of Power Sources, 2018, 376:184-190)等,形成一层陶瓷涂层。陶瓷复合膜除了具有很好的耐高温性能外,由于表面的无机颗粒具有较高的比表面积和表面能,特别容易被电解液所润湿,同时对电解液有非常好的保持效果。因此,陶瓷膜在最近几年发展非常迅速。

[0005] 到目前为止,提升锂离子电池隔膜的安全性研究在国内外已经取得了一些成果,但是这些研究多集中在表面无机涂层涂覆改性和新的隔膜制备工艺等方面。新技术制备的隔膜在一定程度上提高了锂离子电池的电化学性能,但对电池安全性的提升效果有限。无机涂层虽然能够提高锂离子电池的安全性,但表面牢固性差,很容易造成隔膜表面涂层的脱落,同时一定程度上增加了隔膜的厚度,影响了锂离子电池性能发挥。此外,当环境温度达到隔膜闭孔温度时,隔膜完全闭孔,虽能起到保护电池,防止进一步恶化,但锂离子传输的通道已经关闭,锂离子电池无法继续工作,造成了浪费和经济损失。虽然科研人员做了大量的研究工作,但并未从根本上开发出一种具备高安全性的锂电池隔膜。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种锂离子电池高安全隔膜及其制备方法和应用,以解决上

述现有技术存在的问题,通过将纳米弹性体与高分子颗粒按照一定的比例混合,经过制膜工艺,制备得到在膜上分散着纳米弹性体的隔膜材料,该隔膜材料可以实现“开关”孔隙的效果,有效提高锂离子电池在充放电过程中的安全性和可靠性。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0008] 本发明的技术方案之一:一种锂离子电池高安全隔膜,由纳米弹性体和高分子膜组成,纳米弹性体分散在高分子膜内部;

[0009] 所述纳米弹性体以无机纳米颗粒为内核,弹性高分子材料为外壳;锂离子电池高安全隔膜示意图见图1。

[0010] 进一步地,所述高分子膜具有多孔结构,孔隙率为44.4%~48.6%。

[0011] 进一步地,所述无机纳米颗粒包括 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 或 GeO_2 纳米颗粒中的一种或多种;所述弹性高分子材料为橡胶。

[0012] 进一步地,所述纳米弹性体的制备具体包括:将无机纳米颗粒和弹性高分子材料混合均匀后加入稳定剂、溶剂、分散剂加热分散均匀后得到所述纳米弹性体;所述弹性高分子材料与无机纳米颗粒的质量比为1:0.5~1.5。

[0013] 进一步地,所述弹性高分子材料与无机纳米颗粒的质量比为1:0.6~1.2;所述加热温度为150~170℃。

[0014] 更进一步地,所述的稳定剂为二马来酸二丁基锡;所述的溶剂为N,N二甲基甲酰胺(DMF);所述的分散剂为十六烷基三甲基溴化铵。

[0015] 更进一步地,所述无机纳米颗粒与稳定剂、溶剂、分散剂的质量比为1:0.03:0.2~0.8:0.02;所述溶剂的体积百分数为80%。

[0016] 本发明的技术方案之二:一种上述的锂离子电池高安全隔膜的制备方法,包括以下步骤:将纳米弹性体与高分子材料混合均匀后加入造孔剂、塑化剂,加热得到混合物熔体,然后依次经挤出流延、双向拉伸、热定型后得到所述锂离子电池高安全隔膜。

[0017] 进一步地,所述高分子材料包括聚四氟乙烯或聚丙烯中的一种;所述高分子材料与纳米弹性体的质量比为1:0.01~0.1。

[0018] 进一步地,所述高分子材料与纳米弹性体的质量比为1:0.02~0.07。

[0019] 进一步地,所述加热温度为160~350℃;所述造孔剂为过氧乙酰硝酸酯(PAN);所述塑化剂为邻苯二甲酸二丁酯(DBP)。

[0020] 更进一步地,所述的挤出流延具体包括:挤出机加热,从模头通过模口挤出,通过冷却辊;所述的双向拉伸具体包括:经纵横两个方向的拉伸模头同时拉伸。

[0021] 更进一步地,所述高分子材料与造孔剂、塑化剂的质量比为1:0.15:0.15。

[0022] 本发明的技术方案之三:一种上述的锂离子电池高安全隔膜在锂离子电池制备中的应用。

[0023] 本发明公开了以下技术效果:

[0024] (1)本发明的锂离子电池高安全隔膜,由纳米弹性体和高分子膜组成,纳米弹性体分散在高分子膜上;高分子膜上的纳米弹性体随着环境温度的升高体积逐渐膨胀,当达到一定温度时,膨胀的纳米弹性体致使隔膜的孔径逐渐变小,直至锂离子不能通过,电化学反应停止;当环境温度降低时,纳米弹性体逐渐收缩,隔膜纳米微孔逐渐恢复,电化学反应继续进行,最终实现“开关”孔隙的效果,有效提高锂离子电池在充放电过程中安全性和可靠

性。

[0025] (2) 本发明制备的具有“开关效应”的锂离子电池高安全隔膜材料,透气性好,浸润性高,抗撕裂能力强,抗静电性能好,具有高安全、高性能、低成本的优点。

[0026] (3) 本发明的制备方法环境友好、无污染且工艺成本低。

附图说明

[0027] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0028] 图1为高分子材料与纳米弹性体复合制备的隔膜材料示意图;

[0029] 图2为本发明实施例1制备得到的高安全隔膜的场发射扫描电镜图;

[0030] 图3为本发明实施例2制备得到的高安全隔膜的场发射扫描电镜图。

具体实施方式

[0031] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0032] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0033] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的相同含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0034] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本申请说明书和实施例仅是示例性的。

[0035] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0036] 实施例1

[0037] 一种锂离子电池高安全隔膜的制备方法:

[0038] (1) 纳米弹性体的制备:称取1250g橡胶和1000g B_2O_3 纳米颗粒,加入30g二马来酸二丁基锡、437.5mL DMF、20g十六烷基三甲基溴化铵混合均匀后,加热160℃搅拌分散均匀,加入适量乙酸调节溶液pH=5,经真空干燥箱干燥3h,制备出热收缩效果良好的纳米弹性体。

[0039] (2) 锂离子电池高安全隔膜的制备:称取1000g聚丙烯和40g纳米弹性体,加入150g

PAN、150g DBP,加热至190℃,得到熔体;将熔体由模头挤出流延,在冷却棍上冷却铸片,取冷却后的铸片在135℃下双向拉伸,最后在80℃下热定型,制备得到锂离子电池高安全隔膜,场发射扫描电镜图见图2,纳米弹性体的负载率为3.84%。

[0040] 实施例2

[0041] (1) 纳米弹性体的制备:称取909g橡胶和1000g Al_2O_3 纳米颗粒,加入30g二马来酸二丁基锡、437.5mL DMF、20g十六烷基三甲基溴化铵混合均匀后,加热160℃搅拌分散均匀,加入适量乙酸调节溶液pH=5,经真空干燥箱干燥3h,制备出热收缩效果良好的纳米弹性体。

[0042] (2) 锂离子电池高安全隔膜的制备:称取1000g聚四氟乙烯和60g纳米弹性体,加入150g PAN、150g DBP,加热至350℃,得到熔体;将熔体由模头挤出流延,在冷却棍上冷却铸片,取冷却后的铸片在135℃下双向拉伸,最后在80℃下热定型,制备得到锂离子电池高安全隔膜,场发射扫描电镜图见图3,纳米弹性体的负载率为5.82%。

[0043] 实施例3

[0044] (1) 纳米弹性体的制备:称取833.33g橡胶、500g Al_2O_3 纳米颗粒和500g SiO_2 纳米颗粒,加入30g二马来酸二丁基锡、437.5mL DMF、20g十六烷基三甲基溴化铵混合均匀后,加热160℃搅拌分散均匀,加入适量乙酸调节溶液pH=5,经真空干燥箱干燥3h,制备出热收缩效果良好的纳米弹性体。

[0045] (2) 锂离子电池高安全隔膜的制备:称取1000g聚丙烯和70g纳米弹性体,加入150g PAN、150g DBP,加热至160℃,得到熔体;将熔体由模头挤出流延,在冷却棍上冷却铸片,取冷却后的铸片在135℃下双向拉伸,最后在80℃下热定型,制备得到锂离子电池高安全隔膜,纳米弹性体的负载率为6.81%。

[0046] 实施例4

[0047] (1) 纳米弹性体的制备:称取1666.67g橡胶、500g B_2O_3 纳米颗粒、333.33g SiO_2 纳米颗粒和166.67g GeO_2 纳米颗粒,加入30g二马来酸二丁基锡、437.5mL DMF、20g十六烷基三甲基溴化铵混合均匀后,加热160℃搅拌分散均匀,加入适量乙酸调节溶液pH=5,经真空干燥箱干燥3h,制备出热收缩效果良好的纳米弹性体。

[0048] (2) 锂离子电池高安全隔膜的制备:称取1000g聚丙烯和20g纳米弹性体,加入150g PAN、150g DBP,加热至160℃,得到熔体;将熔体由模头挤出流延,在冷却棍上冷却铸片,取冷却后的铸片在135℃下双向拉伸,最后在80℃下热定型,制备得到锂离子电池高安全隔膜,纳米弹性体的负载率为1.86%。

[0049] 实施例5

[0050] (1) 纳米弹性体的制备:称取1428.57g橡胶、571.43g SiO_2 纳米颗粒和428.57g GeO_2 纳米颗粒,加入30g二马来酸二丁基锡、437.5mL DMF、20g十六烷基三甲基溴化铵混合均匀后,加热160℃搅拌分散均匀,加入适量乙酸调节溶液pH=5,经真空干燥箱干燥3h,制备出热收缩效果良好的纳米弹性体。

[0051] (2) 锂离子电池高安全隔膜的制备:称取1000g聚四氟乙烯和50g纳米弹性体,加入加入150g PAN、150g DBP,加热至350℃,得到熔体;将熔体由模头挤出流延,在冷却棍上冷却铸片,取冷却后的铸片在135℃下双向拉伸,最后在80℃下热定型,制备得到锂离子电池高安全隔膜,纳米弹性体的负载率为4.83%。

- [0052] 对比例1
- [0053] 同实施例1,区别在于,步骤(2)中未加入纳米弹性体;纳米弹性体的负载率为0。
- [0054] 对比例2
- [0055] 同实施例2,区别在于,步骤(2)中未加入纳米弹性体;纳米弹性体的负载率为0。
- [0056] 对比例3
- [0057] 同实施例3,区别在于,步骤(2)中未加入纳米弹性体;纳米弹性体的负载率为0。
- [0058] 对比例4
- [0059] 同实施例4,区别在于,步骤(2)中未加入纳米弹性体;纳米弹性体的负载率为0。
- [0060] 对比例5
- [0061] 同实施例5,区别在于,步骤(2)中未加入纳米弹性体;纳米弹性体的负载率为0。
- [0062] 对比例6
- [0063] 同实施例1,区别在于,将步骤(1)中的 B_2O_3 纳米颗粒替换为CaO纳米颗粒;纳米弹性体的负载率为3.81%。
- [0064] 效果例1
- [0065] 对实施例1~5和对比例1~6制备得到的隔膜材料进行性能测试,测试结果见表1。
- [0066] 表1

组别	孔隙率 (100%)	透气度 (S/100ML)	拉伸强度 MD/TD (Mpa)	穿刺强度 (N)	收缩率 MD/TD (%)
实施例 1	45.7	161.7	95.2/35.3	5.2	1.2/0.6
实施例 2	47.4	145.3	125.7/82.8	4.7	1.3/0.8
实施例 3	44.8	172.1	96.3/33.8	5.4	1.2/0.5
实施例 4	44.4	174.4	92.0/34.7	5.5	1.1/0.5
实施例 5	48.6	140.2	131.4/85.6	4.1	1.3/0.9
对比例 1	35.1	183.2	72.1/26.8	6.8	1.0/0.4
对比例 2	37.4	158.5	84.5/52.2	5.7	1.0/0.7
对比例 3	36.3	174.7	70.9/27.4	6.1	0.9/0.5
对比例 4	36.5	172.7	68.6/26.9	6.4	0.9/0.4
对比例 5	35.8	178.8	79.7/48.5	7.2	1.1/0.7
对比例 6	23.2	256.7	52.4/22.1	8.3	0.8/0.7

- [0069] 效果例2
- [0070] 对纳米弹性体样品先升温再降到25℃,测定纳米弹性体的体积膨胀和收缩倍数,结果见表2。
- [0071] 表2纳米弹性体在不同温度下的体积变化

组别	温度 (°C)	体积膨胀倍数	温度 (°C)	体积收缩倍数
实施例 1	100	1.95	25	1.35
实施例 2	100	2.19	25	1.42
实施例 3	100	2.27	25	1.45
实施例 4	100	1.73	25	1.30
实施例 5	100	2.08	25	1.38
对比例 1	100	1.45	25	1.15
对比例 2	100	1.47	25	1.15
对比例 3	100	1.40	25	1.12
对比例 4	100	1.38	25	1.11
对比例 5	100	1.39	25	1.10

对比例 6	100	1.31	25	1.08
-------	-----	------	----	------

[0074] 效果例3

[0075] 制备得到锂离子电池高安全隔膜在应用过程中,孔隙率随温度的变化情况,结果见表3。

[0076] 表3锂离子电池高安全隔膜在不同温度下的孔隙率

组别	温度 (°C)	孔隙率	温度 (°C)	孔隙率
实施例1	100	9.1	25	38.6
实施例2	100	10.5	25	40.3
实施例3	100	7.1	25	41.8
实施例4	100	7.7	25	41.4
实施例5	100	10.9	25	35.6
对比例1	100	22.8	25	35.1
对比例2	100	25.1	25	17.6
对比例3	100	23.9	25	15.9
对比例4	100	24.3	25	16.2
对比例5	100	23.6	25	15.7
对比例6	100	17.7	25	13.2

[0078] 由图1-3及表1可以看出,本发明采用纳米弹性体制备的具有“开关效应”的锂离子电池隔膜材料孔径分布均匀,透气性好,抗撕裂能力强,能有效提高锂离子电池在充放电过程中安全性和可靠性。

[0079] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行

限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

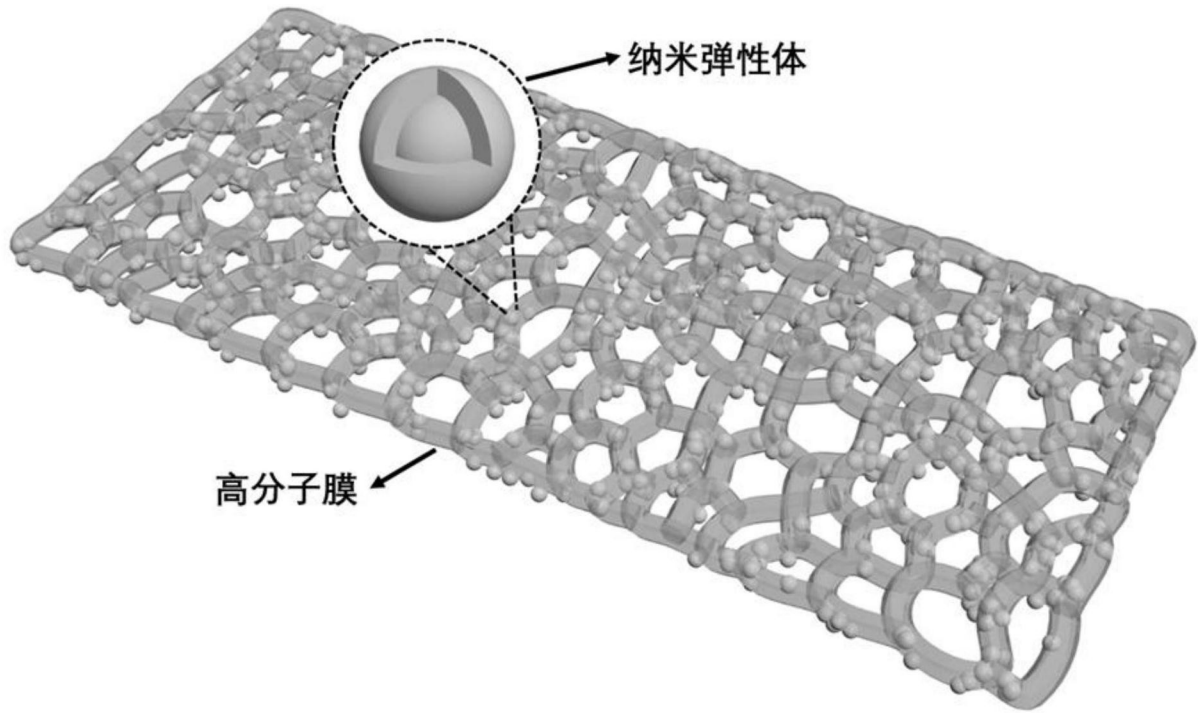


图1

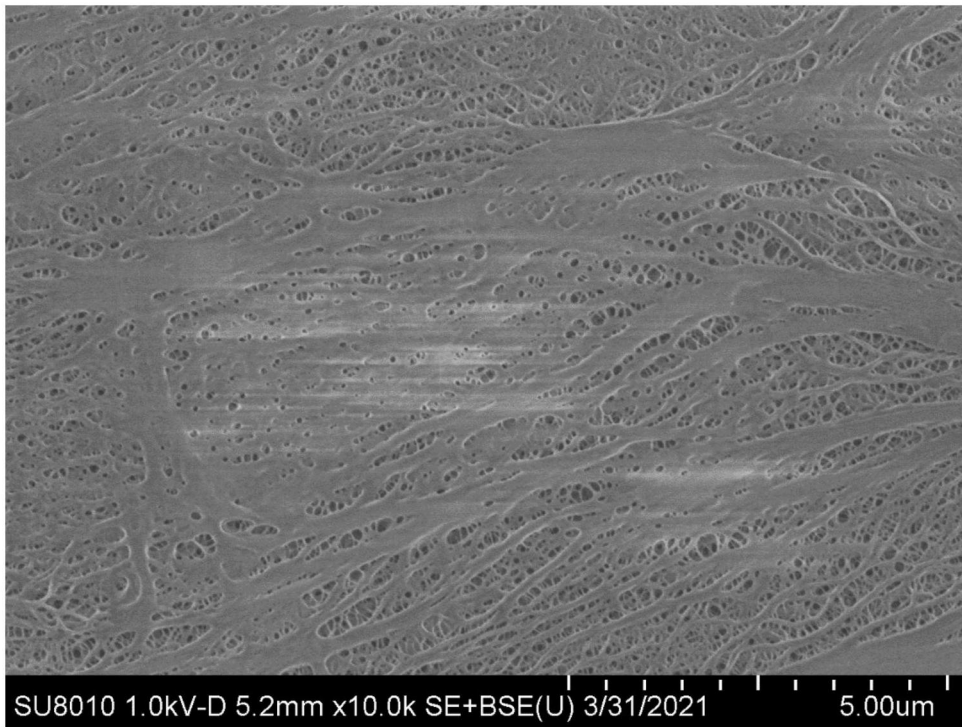


图2

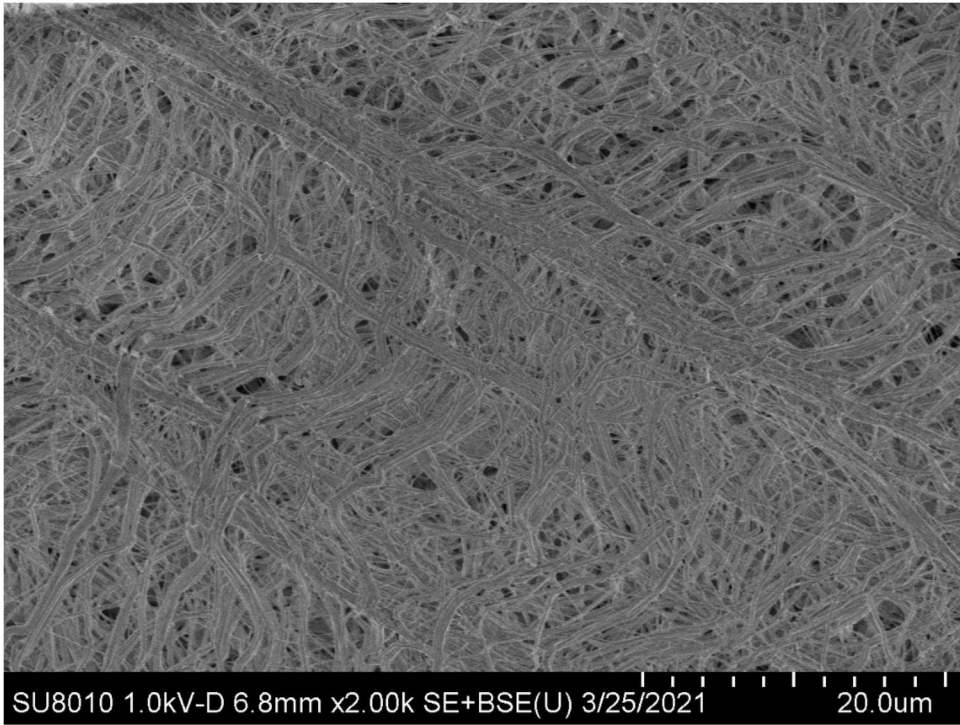


图3