



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107437603 A

(43)申请公布日 2017.12.05

(21)申请号 201710540555.9

(22)申请日 2017.07.05

(71)申请人 东莞中汽宏远汽车有限公司

地址 523131 广东省东莞市麻涌镇新港南路12号

(72)发明人 刘营涛 徐清 孙步云 陈辉智  
吴宏义

(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 刘兵

(51)Int.Cl.

H01M 2/14(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

锂离子电池用复合隔膜及其制备方法和锂离子电池

(57)摘要

本发明涉及锂离子电池技术领域,公开了锂离子电池用复合隔膜及其制备方法和锂离子电池,所述锂离子电池用复合隔膜,包含聚合物基体和涂覆在聚合物基体表面的陶瓷薄膜,所述陶瓷薄膜由陶瓷浆料制成,所述陶瓷浆料包含分散剂、粘结剂和粉体,所述粉体包含以下物质:陶瓷颗粒、陶瓷晶须和纤维素,本发明通过在陶瓷浆料中加入陶瓷纤维增加了复合薄膜的机械性能,使其不会从聚合物基体上脱落,保持良好的粘结能力,抑制陶瓷隔膜掉粉;纤维素的加入提高了隔膜吸收和保持电解液能力,还能有效的降低隔膜在高温下的热收缩率。

1. 一种锂离子电池用复合隔膜, 包含聚合物基体和涂覆在聚合物基体表面的陶瓷薄膜, 所述陶瓷薄膜由陶瓷浆料制成, 所述陶瓷浆料包含分散剂、粘结剂和粉体, 其特征在于, 所述粉体包含以下物质: 陶瓷颗粒、陶瓷晶须和纤维素。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池用复合隔膜, 其中, 以粉体的总重量为基准, 所述粉体包含以下重量份的物质: 陶瓷颗粒75~96%、陶瓷晶须3~20%和纤维素1~5%。

3. 根据权利要求1或2所述的锂离子电池用复合隔膜, 其中, 所述陶瓷颗粒为氧化铝颗粒、氧化钪颗粒、钛酸钾颗粒、氧化锆颗粒、二氧化钛颗粒、二氧化硅颗粒、硫酸钡颗粒、钛酸钡颗粒、碳酸钙颗粒、氧化镁颗粒、氧化锌颗粒、碳化硅颗粒和氮化硼颗粒中的至少一种, 优选的, 所述陶瓷颗粒的粒径为10~100nm;

和/或所述陶瓷晶须为氧化铝晶须、氧化钪晶须、氧化锆晶须、二氧化钛晶须、二氧化硅晶须、硫酸钡晶须、钛酸钡晶须、碳酸钙晶须、氧化镁晶须、氧化锌晶须、碳化硅晶须和氮化硼晶须中的至少一种, 优选的, 所述陶瓷晶须的直径10~150nm, 长度为500nm~3 $\mu$ m。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池用复合隔膜, 其中, 所述陶瓷浆料中还含有聚合物纺丝。

5. 根据权利要求4所述的锂离子电池用复合隔膜, 其中, 所述聚合物纺丝为聚偏氟乙烯纺丝、聚四氟乙烯纺丝、聚亚酰胺纺丝、聚氨基甲酸酯纺丝、聚乙烯醇纺丝、聚丙烯纺丝、聚六氟丙烯纺丝、聚丙烯腈纺丝、聚对苯二甲酸乙二酯纺丝和聚甲基丙烯酸甲酯纺丝中的至少一种;

优选的, 所述聚合物纺丝的直径为50nm~1 $\mu$ m。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池用复合隔膜, 其中, 所述聚合物基体为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯、聚六氟丙烯、聚丙烯腈、聚对苯二甲酸乙二酯和聚甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

7. 一种根据权利要求1~6任意一项所述的锂离子电池用复合隔膜的制备方法, 其特征在于, 包含以下步骤:

A、对纤维素进行溶胀处理, 得到溶胀纤维素;

B、将陶瓷颗粒和陶瓷晶须在分散剂中混合均匀, 然后加入溶胀纤维素, 混合均匀后再加入粘结剂, 搅拌均匀后得到陶瓷浆料;

C、将陶瓷浆料涂覆在聚合物基体的表面, 得到锂离子电池用复合薄膜。

8. 根据权利要求7所述的锂离子电池用复合隔膜的制备方法, 其中, 在步骤A中, 所述纤维素的溶胀处理步骤为: 将纤维素在含水溶液中浸泡2~24h, 洗涤、超声、过滤, 得到溶胀纤维素;

优选的, 所述含水溶液为去离子水或碱性溶液。

9. 根据权利要求8所述的锂离子电池用复合隔膜的制备方法, 其中, 所述含水溶液的温度为25~90 $^{\circ}$ C。

10. 一种锂离子电池, 包含正极、负极、隔膜和电解液, 其特征在于, 所述隔膜为根据权利要求1~6任意一项所述的锂离子电池用复合隔膜或根据权利要求7~10任意一项所述的制备方法制备得到的锂离子电池用复合隔膜。

## 锂离子电池用复合隔膜及其制备方法和锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体涉及锂离子电池用复合隔膜及其制备方法和锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着地球资源的衰竭以及社会环保意识的增强,绿色清洁能源已成为储能与能量转化领域的重要方向。化学电源作为基本的能量储备与转化装置已成为生产与生活中必不可少的一部分。在便携式电子设备高速发展的今天,对可充电化学电源的需求更是极具迫切性。较传统的镍镉、铅酸等二次电池来说,锂离子电池具有其高能量密度、长寿命以及对环境无污染等特性,目前已被广泛用作便携式电子设备的动力电源。近年来,我国锂离子电池产业取得了较大发展,产能已跃居全球第三。随着低碳经济的到来,对锂离子动力电池的需求将越来越大。而动力电池面临的障碍即为安全问题。

[0003] 锂离子在大电流条件下,由于电极材料本身性能的限制,易导致金属锂在负极表面沉积,形成大量枝晶。这些枝晶的存在易刺透隔膜,造成电池内部微短路从而引发安全隐患,因而,可以说,电池隔膜对电池安全性有着直接影响,是构建安全性动力电池的关键组件之一。对于目前作为研发热点的高容量电池来说,由于负极采用容量更高但离子导电率更低的非碳或贫碳体系,更易产生金属锂的表面富集,因而对于这类电池来说,隔膜的性能尤为重要。此外,由于高容量的电极材料还存在着体积效应,体积的不断膨胀与收缩本身就易对隔膜的表面及二者之间的界面产生不良影响。可以说,隔膜不仅影响着电池的耐热能力,也影响着电池的容量、循环性能等电化学综合特性。

[0004] 目前商用锂离子电池隔膜主要有聚乙烯(PE)、聚丙烯单层隔膜(PP),和PP/PE/PP三层膜。聚合物隔膜质轻,具有良好的电子绝缘性能,其不足是由于聚合物一般熔点较低,在电池发生热滥用的时候,由于电池内部的热积聚易发生变形而使正负极直接接触从而引发短路。为提高隔膜安全性,近年来出现了许多将无机填料涂敷在聚烯烃隔膜表面以提高隔膜的热稳定性,但是,当电池工作时间较长后仍会发生短路现象,而且陶瓷涂层隔膜同时也降低了隔膜与电解液的浸润能力;另外,不经表面处理的无机填料粉末容易产生团聚,并从聚烯烃隔膜表面脱落,影响隔膜产品的性能。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的不足,本发明的目的之一是提供一种锂离子电池用复合隔膜,不仅具有良好的热稳定性,还具有优异的保湿性。

[0006] 本发明的目的之二是提供一种锂离子电池用复合薄膜的制备方法。

[0007] 本发明的目的之三是提供一种锂离子电池。

[0008] 为了实现上述目的,本发明提供一种锂离子电池用复合隔膜,包含聚合物基体和涂覆在聚合物基体表面的陶瓷薄膜,所述陶瓷薄膜由陶瓷浆料制成,所述陶瓷浆料包含分散剂、粘结剂和粉体,所述粉体包含以下物质:陶瓷颗粒、陶瓷晶须和纤维素。

- [0009] 一种锂离子电池用复合薄膜的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:
- [0010] A、对纤维素进行溶胀处理,得到溶胀纤维素;
- [0011] B、将陶瓷颗粒和陶瓷晶须在分散剂中混合均匀,然后加入溶胀纤维素,混合均匀后再加入粘结剂,搅拌均匀后得到陶瓷浆料;
- [0012] C、将陶瓷浆料涂覆在聚合物基体的表面,得到锂离子电池用复合薄膜。
- [0013] 本发明还提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池,包含正极、负极、隔膜和电解液,所述隔膜为上述锂离子电池用复合隔膜。
- [0014] 通过上述技术方案,本发明通过在陶瓷浆料中加入陶瓷纤维增加了复合薄膜的机械性能,使其不会从聚合物基体上脱落,保持良好的粘结能力,抑制陶瓷隔膜掉粉;纤维素的加入提高了隔膜吸收和保持电解液能力,还能有效的降低隔膜在高温下的热收缩率,提高了电池的使用寿命。
- [0015] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

### 具体实施方式

- [0016] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。
- [0017] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。
- [0018] 一种锂离子电池用复合隔膜,包含聚合物基体和涂覆在聚合物基体表面的陶瓷薄膜,所述陶瓷薄膜由陶瓷浆料制成,所述陶瓷浆料包含分散剂、粘结剂和粉体,所述粉体包含以下物质:陶瓷颗粒、陶瓷晶须和纤维素。
- [0019] 根据本发明,所述陶瓷颗粒可以为氧化铝颗粒、氧化钪颗粒、钛酸钾颗粒、氧化锆颗粒、二氧化钛颗粒、二氧化硅颗粒、硫酸钡颗粒、钛酸钡颗粒、碳酸钙颗粒、氧化镁颗粒、氧化锌颗粒、碳化硅颗粒和氮化硼颗粒中的至少一种。
- [0020] 根据本发明,陶瓷颗粒的粒径对陶瓷涂层的影响很大,当陶瓷颗粒过大时( $\geq 1\mu\text{m}$ ),陶瓷分子与基体之间的结合力较弱,在使用一段时间后,容易出现“掉粉现象”,使陶瓷颗粒从基体上掉落,优选的,本发明中陶瓷颗粒的粒径微 $10\sim 100\text{nm}$ ,进一步优选的,所述陶瓷粉体可以通过湿化学方法制备得到,如水热合成法,共沉淀法等。
- [0021] 根据本发明,现有技术中陶瓷浆料的主要成分是陶瓷颗粒,当浆料干燥成型后,其机械强度较差,如抗拉强度、抗折强度和高温收缩性能,为了增强涂料的流平性,为了提高复合薄膜的机械性能,本发明中的复合薄膜中还含有陶瓷晶须,优选的,所述陶瓷晶须为氧化铝晶须、氧化钪晶须、氧化锆晶须、二氧化钛晶须、二氧化硅晶须、硫酸钡晶须、钛酸钡晶须、碳酸钙晶须、氧化镁晶须、氧化锌晶须、碳化硅晶须和氮化硼晶须中的至少一种,进一步优选的,所述陶瓷晶须的直径 $10\sim 150\text{nm}$ ,长度为 $500\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ 。
- [0022] 根据本发明,粉体中各物质的含量对隔膜的性能具有较大的影响,如当陶瓷颗粒含量较大时,隔膜的机械性能较差,而当陶瓷纤维的含量较大时,陶瓷浆料与基体之间的粘结力较小,容易从基体上脱落,优选的,以粉体的总重量为基准,所述粉体包含以下重量份

的物质:陶瓷颗粒75~96%、陶瓷晶须3~20%和纤维素1~5%,更优选为陶瓷颗粒83%、陶瓷晶须12%和纤维素5%。

[0023] 根据本发明,纤维素具有优异的吸湿性能、保水性和热稳定性,与电解液有良好的亲和性,能吸收并保留更多的电解液,在循环性能上更具优势,有利于提高电池的循环性能;此外,纤维素还具有良好的溶胀性能,当锂离子电池的正极或负极在长时间大电流下工作时产生体积变化时,纤维素能够抵抗体积变化,提高电池的稳定性和使用寿命。

[0024] 根据本发明,为了进一步提高复合薄膜的机械性能,所述陶瓷浆料中还含有聚合物纺丝,优选的,所述聚合物纺丝为聚偏氟乙烯纺丝、聚四氟乙烯纺丝、聚亚酰胺纺丝、聚氨基甲酸酯纺丝、聚乙烯醇纺丝、聚丙烯纺丝、聚六氟丙烯纺丝、聚丙烯腈纺丝、聚对苯二甲酸乙二酯纺丝和聚甲基丙烯酸甲酯纺丝中的至少一种;进一步优选的,所述聚合物纺丝的直径为50nm~1 $\mu$ m。

[0025] 根据本发明,优选的,所述分散剂为正丁醇、环己醇、乙醇、N-甲基吡咯烷酮、三乙基己基磷酸、十二烷基硫酸钠、甲基戊醇、纤维素衍生物、聚丙烯酰胺、古尔胶、脂肪酸聚乙二醇酯、蓖麻油、硬脂酸单甘油酯、三硬脂酸甘油酯和油酸酰中的至少一种。

[0026] 根据本发明,所述陶瓷浆料中还含有增稠剂,优选的,所述增稠剂为甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素钠和羟丙基甲基纤维素中的至少一种。

[0027] 根据本发明,优选的,所述粘结剂为丁苯橡胶、纤维素及其衍生物、聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚芳醚酮、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯及其衍生物、聚丙烯腈、丙烯酸酯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、聚氧乙烯醚、聚砜和聚四氟乙烯中的至少一种。

[0028] 根据本发明,所述陶瓷浆料中还含有表面活性剂,所述表面活性剂为硬脂酸盐、油酸盐、十二烷基硫酸盐、十二烷基苯磺酸盐、二辛基琥珀酸磺酸钠、肝胆酸钠等、单硬脂酸甘油酯、聚氧乙烯醚、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物、脂肪酸山梨醇酯、聚氧乙烯山梨醇酯、聚氧乙烯脂肪酸酯和聚氧乙烯脂肪醇醚中的至少一种。

[0029] 根据本发明,聚合物基体是影响复合隔膜性能的重要因素之一,优选的,所述聚合物基体为聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯、聚六氟丙烯、聚丙烯腈、聚对苯二甲酸乙二酯和聚甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

[0030] 本发明还提供一种锂离子电池用复合隔膜的制备方法,包含以下步骤:

[0031] A、对纤维素进行溶胀处理,得到溶胀纤维素;

[0032] B、将陶瓷颗粒和陶瓷晶须在分散剂中混合均匀,然后加入溶胀纤维素,混合均匀后再加入粘结剂,搅拌均匀后得到陶瓷浆料;

[0033] C、将陶瓷浆料涂覆在聚合物基体的表面,干燥后,得到锂离子电池用复合薄膜。

[0034] 根据本发明,所述陶瓷浆料通过涂布法涂覆在聚合物基体的表面,所述涂布的速度为5-100m/min,干燥温度为30-80 $^{\circ}$ C,陶瓷浆料涂覆基膜后制得的陶瓷涂层的厚度为0.1-50 $\mu$ m。

[0035] 根据本发明,在步骤A中,所述纤维素的溶胀处理步骤为:将纤维素在含水溶液中浸泡2~24h,洗涤、超声、过滤,得到溶胀纤维素;

[0036] 为了提高纤维素的溶胀效率,所述含水溶液为去离子水或碱性溶液,优选为碱性溶液,如铜氨溶液、铜乙二胺溶液、氢氧化钠/尿素水溶液、氢氧化钠/尿素/氧化锌水溶液。

[0037] 为了进一步提高纤维素的溶胀效率,根据本发明,所述含水溶液的温度为25~90℃。

[0038] 一种锂离子电池,包含正极、负极、隔膜和电解液,所述隔膜为上述锂离子电池用复合隔膜。

[0039] 根据本发明,所述正极包括正极活性物质、导电剂和粘结剂,所述正极活性物质可以为本领域技术人员所公知的物质,如 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ (式中,M为过渡金属, $0 \leq x \leq 1$ , $0 \leq y \leq 2$ )表示的含锂复合氧化物、尖晶石状的氧化物、层状结构的金属硫族化物、橄榄石结构等,更具体的为 $\text{LiCoO}_2$ 等锂钴氧化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等锂锰氧化物、 $\text{LiNiO}_2$ 等锂镍氧化物、 $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ 等锂钛氧化物、锂锰镍复合氧化物、锂锰镍钴复合氧化物;具有 $\text{LiMPO}_4$ ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$ )等橄榄石型结晶结构的材料等等;所述正极的制备方法可以采用常规的制备方法。例如,将正极材料与溶剂混合,涂覆和/或填充在所述导电基体上,干燥,压延或不压延,即可得到所述正极。

[0040] 根据本发明,所述负极包括负极活性物质、导电剂和粘结剂,所述负极活性物质可以为本领域技术人员所公知的物质,可以为能够嵌入-脱嵌锂金属、锂的化合物。例如铝、硅、锡等的合金或氧化物、碳材料等各种材料等可以用作负极活性物质。氧化物可以举出二氧化钛等,碳材料可以举出石墨、热解碳类、焦炭类、玻璃状碳类、有机高分子化合物的烧成体、中间相碳微珠等;所述负极的制备方法可以采用常规的制备方法。例如,将负极材料与溶剂混合,涂覆和/或填充在所述导电基体上,干燥,压延或不压延,即可得到所述负极。

[0041] 本发明中实用的电解液为非水电解液,所述非水溶剂包括碳酸酯类、醚类、氟类溶剂等,如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 $\gamma$ -丁内酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二甲醚四甘醇(TEGDME)、乙二醇二甲醚(DME)、磷酸三甲酯等链状磷酸三酯、3-甲氧基丙腈等腈类溶剂、2-三氟甲基六氟丙基乙醚、2-三氟甲基六氟丙基丙醚等中的至少一种。

[0042] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0043] 实施例1

[0044] 一种锂离子电池,由正极、负极和隔膜组成,其制备方法如下:

[0045] (1) 正极的制备

[0046] 将100重量份正极活性物质 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 、4重量份粘合剂聚偏二氟乙烯(PVDF)、4重量份导电剂乙炔黑加入到50重量份N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,然后在真空搅拌机中搅拌形成均匀的正极浆料;将该浆料均匀地涂布在宽400mm、厚20 $\mu\text{m}$ 的铝箔上,然后120℃烘干、在1.6MPa的压力下辊压之后在分切机上分切得到尺寸为385mm $\times$ 42mm $\times$ 135 $\mu\text{m}$ 的正极,得到的正极片的敷料密度为3.4g/cm<sup>3</sup>。

[0047] (2) 负极的制备

[0048] 将100重量份负极活性物质天然石墨、4重量份粘合剂聚四氟乙烯(PTFE)、4重量份导电剂炭黑加入到45重量份二甲亚砜(DMSO)中,然后在真空搅拌机中搅拌形成稳定、均一的负极浆料;将该浆料均匀地涂布在宽400mm、厚10 $\mu\text{m}$ 的铜箔上,经120℃烘干、辊轧之后在分切机上分切得到尺寸为43mm $\times$ 355mm $\times$ 135 $\mu\text{m}$ 的负极,其中含有2.7g负极材料。

[0049] (3) 隔膜的制备

[0050] A、将1.3重量份纤维素在2M的氢氧化钠(40℃)溶液中浸泡2h,然后过滤除去滤液,将滤渣用水洗涤至中性,然后超声分散30min,过滤得到溶胀纤维素;

[0051] B、将钛酸钾颗粒20重量份(平均粒径为20nm)、二氧化硅颗粒16重量份(平均粒径为40nm)、聚四氟乙烯纺丝2.2重量份(平均直径为50nm)和二氧化硅晶须2重量份(平均直径为10nm,平均长度为800nm)在正丁醇45重量份中混合均匀,然后加入溶胀纤维素,混合均匀后再加入丙烯酸酯-丙烯腈共聚物4.5重量份、羟乙基纤维素3重量份和十二烷基苯磺酸钠4.5重量份,搅拌均匀后得到陶瓷浆料;

[0052] C、将陶瓷浆料以20m/min的涂布速度涂覆在20cm×6m的聚乙烯醇基体的表面,然后在50℃干燥6h,得到陶瓷涂层的厚度为1μm的锂离子电池用复合薄膜。

[0053] (4) 电池的装配

[0054] 将LiPF<sub>6</sub>与碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)配置成LiPF<sub>6</sub>浓度为1.0摩尔/升的溶液(其中,EC与DEC的体积比为1:1),得到非水电解液。将正极、复合隔膜、负极依次用卷绕机层叠卷绕成涡卷状的电极组,将得到的电极组放入一端开口的电池壳中,并以3.8g/Ah的量注入上述非水电解液,密封后制成锂离子电池。

[0055] 实施例2

[0056] 一种锂离子电池,由正极、负极和隔膜组成,其制备方法如下:

[0057] (1) 正极的制备方法同实施例1;

[0058] (2) 负极的制备方法同实施例1;

[0059] (3) 隔膜的制备:

[0060] A、将纤维素1.5重量份在氢氧化钠/尿素水溶液(25℃)中浸泡5h,然后过滤除去滤液,将滤渣用水洗涤至中性,然后超声分散30min,过滤得到溶胀纤维素;

[0061] B、将氧化镁颗粒9重量份(平均粒径为10nm)、二氧化钛颗粒20重量份(平均粒径为50nm)、聚氨基甲酸酯纺丝0.72重量份(平均直径为100nm)和氧化钪晶须5.8重量份(平均直径为100nm,平均长度为2μm)在乙醇40重量份中混合均匀,然后加入溶胀纤维素,混合均匀后再加入三硬脂酸甘油酯15重量份、羟丙基甲基纤维素2重量份、聚丙烯腈2.9重量份、十二烷基硫酸钠5.5重量份,搅拌均匀后得到陶瓷浆料;

[0062] C、将陶瓷浆料以50m/min的涂布速度涂覆在20cm×6m的聚六氟丙烯基体的表面,然后在80℃干燥6h,得到陶瓷涂层的厚度为5μm的锂离子电池用复合薄膜。

[0063] (4) 电池的装配方法同实施例1。

[0064] 实施例3

[0065] 一种锂离子电池,由正极、负极和隔膜组成,其制备方法如下:

[0066] (1) 正极的制备方法同实施例1;

[0067] (2) 负极的制备方法同实施例1;

[0068] (3) 隔膜的制备:

[0069] A、将纤维素0.6重量份在1M的尿素溶液(60℃)中浸泡2h,然后过滤除去滤液,将滤渣用水洗涤至中性,然后超声分散30min,过滤得到溶胀纤维素;

[0070] B、将氧化锌颗粒26.5重量份(平均粒径为50nm)、氧化锌晶须3.3重量份(平均直径为50nm,平均长度为1.5μm)和聚偏氟乙烯纺丝1.5重量份(平均直径为200nm)在脂肪酸聚乙二醇酯62重量份中混合均匀,然后加入溶胀纤维素,混合均匀后再加入偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物4.6重量份、羧甲基纤维素钠2重量份、聚氧乙烯脂肪酸酯1.54重量份,搅拌均匀后得到陶瓷浆料;

[0071] C、将陶瓷浆料以30m/min的涂布速度涂覆在20cm×6m的聚六氟丙烯基体的表面，然后在50℃干燥6h，得到陶瓷涂层的厚度为20μm的锂离子电池用复合薄膜。

[0072] (4) 电池的装配方法同实施例1。

[0073] 实施例4

[0074] 一种锂离子电池，由正极、负极和隔膜组成，其制备方法如下：

[0075] (1) 正极的制备方法同实施例1；

[0076] (2) 负极的制备方法同实施例1；

[0077] (3) 隔膜的制备：

[0078] A、将纤维素1.57重量份在水中浸泡24h(90℃)，然后超声分散30min，过滤得到溶胀纤维素；

[0079] B、将氧化铝颗粒24重量份(平均粒径为80nm)、氧化铝晶须6.3重量份(平均直径为150nm，平均长度为500nm)和聚乙烯醇纺丝0.3重量份(平均直径为500nm)在甲基戊醇57重量份中混合均匀，然后加入溶胀纤维素，混合均匀后再加入聚偏氟乙烯3.8重量份、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物7.9重量份，搅拌均匀后得到陶瓷浆料；

[0080] C、将陶瓷浆料以100m/min的涂布速度涂覆在20cm×6m的聚六氟丙烯基体的表面，然后在30℃干燥6h，得到陶瓷涂层的厚度为0.1μm的锂离子电池用复合薄膜。

[0081] (4) 电池的装配方法同实施例1。

[0082] 实施例5

[0083] 一种锂离子电池，由正极、负极和隔膜组成，其制备方法如下：

[0084] (1) 正极的制备方法同实施例1；

[0085] (2) 负极的制备方法同实施例1；

[0086] (3) 隔膜的制备：

[0087] A、将纤维素0.3重量份在2M的碳酸钠溶液(50℃)中浸泡5h，然后过滤除去滤液，将滤渣用水洗涤至中性，然后超声分散30min，过滤得到溶胀纤维素；

[0088] B、将氧化锆颗粒29重量份(平均粒径为100nm)、氮化硼晶须0.9重量份(平均直径为100nm，平均长度为3μm)和聚六氟丙烯纺丝0.9重量份(平均直径为1μm)在N-甲基吡咯酮61重量份中混合均匀，然后加入溶胀纤维素，混合均匀后再加入聚丙烯酸酯4.6重量份、聚氧乙烯山梨醇酯2.7重量份，搅拌均匀后得到陶瓷浆料；

[0089] C、将陶瓷浆料以5m/min的涂布速度涂覆在20cm×6m的聚六氟丙烯基体的表面，然后在60℃干燥6h，得到陶瓷涂层的厚度为50μm的锂离子电池用复合薄膜。

[0090] (4) 电池的装配方法同实施例1。

[0091] 实施例6

[0092] 一种锂离子电池，由正极、负极和隔膜组成，其制备方法如下：

[0093] (1) 正极的制备方法同实施例1；

[0094] (2) 负极的制备方法同实施例1；

[0095] (3) 隔膜的制备：

[0096] 按照类似于实施例1的方法，不同的所述陶瓷浆料中不含有聚合物纺丝，具体实施过程如下：

[0097] A、将1.3重量份纤维素在2M的氢氧化钠(40℃)溶液中浸泡2h，然后过滤除去



滤液,将滤渣用水洗涤至中性,然后超声分散30min,过滤得到溶胀纤维素;

[0098] B、将钛酸钾颗粒20重量份(平均粒径为20nm)、二氧化硅颗粒16重量份(平均粒径为40nm)和二氧化硅晶须2重量份(平均直径为10nm,平均长度为800nm)在正丁醇45重量份中混合均匀,然后加入溶胀纤维素,混合均匀后再加入丙烯酸酯-丙烯腈共聚物4.5重量份、羟乙基纤维素3重量份和十二烷基苯磺酸钠4.5重量份,搅拌均匀后得到陶瓷浆料;

[0099] C、将陶瓷浆料以20m/min的涂布速度涂覆在20cm×6m的聚乙烯醇基体的表面,然后在50℃干燥6h,得到陶瓷涂层的厚度为1μm的锂离子电池用复合薄膜。

[0100] (4) 电池的装配方法同实施例1。

[0101] 对比例1

[0102] 一种锂离子电池,由正极、负极和隔膜组成,其制备方法如下:

[0103] (1) 正极的制备方法同实施例1;

[0104] (2) 负极的制备方法同实施例1;

[0105] (3) 隔膜的制备:

[0106] 按照类似于实施例1的方法,不同的所述陶瓷浆料中不含有纤维素,具体实施过程如下:

[0107] A、将钛酸钾颗粒20重量份(平均粒径为20nm)、二氧化硅颗粒16重量份(平均粒径为40nm)、聚四氟乙烯纺丝2.2重量份(平均直径为50nm)和二氧化硅晶须2重量份(平均直径为10nm,平均长度为800nm)在正丁醇45重量份中混合均匀,然后加入溶胀纤维素,混合均匀后再加入丙烯酸酯-丙烯腈共聚物4.5重量份、羟乙基纤维素3重量份和十二烷基苯磺酸钠4.5重量份,搅拌均匀后得到陶瓷浆料;

[0108] B、将陶瓷浆料以20m/min的涂布速度涂覆在20cm×6m的聚乙烯醇基体的表面,然后在50℃干燥6h,得到陶瓷涂层的厚度为1μm的锂离子电池用复合薄膜。

[0109] (4) 电池的装配方法同实施例1。

[0110] 对比例2

[0111] 一种锂离子电池,由正极、负极和隔膜组成,其制备方法如下:

[0112] (1) 正极的制备方法同实施例1;

[0113] (2) 负极的制备方法同实施例1;

[0114] (3) 隔膜的制备:

[0115] 按照类似于实施例1的方法,不同的所述陶瓷浆料中不含有陶瓷晶须,具体实施过程如下:

[0116] A、将1.3重量份纤维素在2M的氢氧化钠(40℃)溶液中浸泡2h,然后过滤除去滤液,将滤渣用水洗涤至中性,然后超声分散30min,过滤得到溶胀纤维素;

[0117] B、将钛酸钾颗粒20重量份(平均粒径为20nm)、二氧化硅颗粒16重量份(平均粒径为40nm)、聚四氟乙烯纺丝2.2重量份(平均直径为50nm)在正丁醇45重量份中混合均匀,然后加入溶胀纤维素,混合均匀后再加入丙烯酸酯-丙烯腈共聚物4.5重量份、羟乙基纤维素3重量份和十二烷基苯磺酸钠4.5重量份,搅拌均匀后得到陶瓷浆料;

[0118] C、将陶瓷浆料以20m/min的涂布速度涂覆在20cm×6m的聚乙烯醇基体的表面,然后在50℃干燥6h,得到陶瓷涂层的厚度为1μm的锂离子电池用复合薄膜。

[0119] (4) 电池的装配方法同实施例1。

[0120] 性能测试

[0121] 分别对实施例1-6得到的复合隔膜以及对比例1-2得到的复合隔膜进行拉伸强度、剥离强度、在150℃工作1h的热收缩率、吸液率测试和循环500次后的容量保留量进行测定，实验结果如表1。

[0122] 剥离强度：采用CN201510999464.2的方法测试薄膜的剥离强度。

[0123] 隔膜热收缩率测试方法：每种隔膜裁取3个100mm×100mm样品，测量MD方向长度记为L<sub>0</sub>，把样品放入指定温度鼓风烘箱，在规定的的时间过后取出测量MD方向的长度记L，热收缩率的计算公式如下：

$$[0124] \quad \Delta L = (L - L_0) / L_0 \times 100\%$$

[0125] TD方向收缩率的测试方法同上。

[0126] 测出三个样品热收缩率，然后取平均值即为此种隔膜的热收缩率。

[0127] 根据CN201310418684.2的方法测试复合隔膜的吸液率，其中电解液为甲酯/碳酸二乙酯(质量比为1:1:1)。

[0128] 电池容量测试方法：以恒压充电方式进行充电，限制电流为0.1C(65mA)，终止电压为4.4伏；以恒流放电方式进行放电，放电电流为1C(650mA)，放电的截止电压为3.0伏。

[0129] 表1实施例1-6、对比例1-2得到的复合薄膜的性能表

[0130]

	拉伸强度 (MPa)	剥离强度 (N/m)	热收缩率 (%)		吸液率 (%)	500 次后容量 保留量 (%)
			TD	MD		
实施例1	187	188.9	0.1	2.1	320	95.3
实施例2	163	154.6	0.15	2.3	296	90.6
实施例3	211	165.0	0.18	2.9	301	92.5
实施例4	122	125.9	0.23	2.6	229	87.1

[0131]

实施例5	243	113.7	0.21	3.3	275	93.2
实施例6	119	151.7	0.12	3.1	256	91.1
对比例1	89	45.2	0.4	4.6	101	75.1
对比例2	105	59.1	0.27	2.9	153	71.6

[0132] 通过以上测试结果，可以得知：聚合物基体表面陶瓷涂层的厚度越大，其拉伸强度也越大，由实施例1和实施例6对比可以得知，聚合物纺丝不仅能够增加复合隔膜的拉伸强度，也增加了复合隔膜的剥离强度；实施例1与对比例1对比可以得到，纤维素的加入显著增加了复合隔膜的热稳定性；实施例1与对比例2对比可以得到，陶瓷晶须显著增加了复合隔膜的拉伸强度。

[0133] 以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，这

些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0134] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0135] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。