



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114256560 A

(43) 申请公布日 2022.03.29

(21) 申请号 202111405836.6

H01M 50/491 (2021.01)

(22) 申请日 2021.11.24

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 何海勇 郭泽浩

(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有限公司 11540

代理人 曲凯歌 毛薇

(51) Int. Cl.

H01M 50/44 (2021.01)

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/489 (2021.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

一种纤维素无机复合膜、耐高温电池隔膜及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明提供了一种纤维素无机复合膜、耐高温电池隔膜及其制备方法与应用,属于锂离子电池制造领域。纤维素无机复合膜的成分包括细菌纤维素和复合粉末;复合粉末包括有机高分子化合物和无机物;细菌纤维素和复合粉末的质量比为5~50:25~200;有机高分子化合物和无机物的质量比为10~300:100~300。本发明电池隔膜制备方法简单,过程无污染,商业化成本低。电池隔膜孔隙率、吸液率高,更利于电解液的浸润和离子迁移;热稳定性优良,使锂离子电池的安全性大幅度提升;应用于锂离子电池隔膜,呈现出更优的长循环性能、倍率循环性能,是极具潜力的锂离子电池用隔膜。

1. 一种纤维素无机复合膜,其特征在于,所述纤维素无机复合膜的成分包括细菌纤维素和复合粉末;所述复合粉末包括有机高分子化合物和无机物;

所述细菌纤维素和复合粉末的质量比为5~50:25~200;

所述有机高分子化合物和无机物的质量比为10~300:100~300;

所述有机高分子化合物选自海藻酸钠、羧甲基纤维素、聚丙烯酸中的至少一种;

所述无机物选自硅藻土、沸石、高岭土、蒙脱土中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的纤维素无机复合膜,其特征在于,所述纤维素无机复合膜的厚度为20~90 μm ,孔隙率为13%~91%,吸液率为0.17~0.36g/cm³,耐热温度大于400 $^{\circ}\text{C}$ 。

3. 一种权利要求1~2任一项所述纤维素无机复合膜的制备方法,其特征在于,将含有细菌纤维素和复合粉末的悬浮液成膜,得到所述纤维素无机复合膜。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,悬浮液中,所述细菌纤维素和复合粉末的质量比为5~50:25~200;

优选地,所述复合粉末的制备方法包括:将含有有机高分子化合物和无机物的原料与水混合,搅拌、抽滤、干燥、研磨,得到所述复合粉末;

优选地,所述有机高分子化合物的浓度为0.25~1g/L,所述无机物的浓度为0.5~1.5g/L。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述无机物混合前在100~120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥10~12小时;

所述搅拌的时间为10~12小时;

所述干燥为在100~120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥10~12小时。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述细菌纤维素需要进行前处理,所述前处理包括将清洗后的细菌纤维素研磨、打碎、冷冻干燥。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述清洗包括以下步骤:

(a) 将细菌纤维素在去离子水、乙醇混合溶液中搅拌24小时为1次处理,重复3次;

(b) 将步骤(a)处理得到的细菌纤维素在碱溶液中50~60 $^{\circ}\text{C}$ 油浴下搅拌6~8小时后,用去离子水冲洗至中性;

(c) 将步骤(b)处理得到的细菌纤维素在去离子水、乙醇混合溶液中搅拌24小时为1次处理,重复3次;

所述去离子水与乙醇的体积比为1:1;

优选地,所述碱溶液选自0.1mol/L的氢氧化钠或氢氧化钾溶液中的一种。

8. 一种权利要求1~2任一项所述纤维素无机复合膜、权利要求3~7任一项所述制备方法制备得到的纤维素无机复合膜作为电池隔膜的应用。

9. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池的电池隔膜由权利要求1~2任一项所述纤维素无机复合膜、权利要求3~7任一项所述制备方法得到的纤维素无机复合膜制得。

一种纤维素无机复合膜、耐高温电池隔膜及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池制造技术领域,具体涉及一种纤维素无机复合膜、锂离子电池隔膜及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 随着电动汽车、储能行业的大力发展,大容量、长寿命、高安全、快速充电的锂离子、电池的研发受到广泛的关注。锂离子电池具有高能量密度、循环寿命长、无记忆效应的特性;又具有安全、对环境友好、可靠且能快速充放电等优点,因而成为近年来技术研究的热点。

[0003] 电池隔板是锂离子电池的重要组成部分,它不仅为液体电池提供了离子传输通道,并且阻止了阴极和阳极之间的直接接触,防止了电池正负极短路。当前,聚烯烃隔膜由于其相当大的机械强度,电化学稳定性和适当的隔膜厚度而成为主要的隔膜。目前商品化的聚烯烃隔膜以聚丙烯(PP),聚乙烯(PE)和它们的组合膜等为主。然而,基于聚合物聚烯烃的聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等隔膜存在若干问题,如电池倍率性能和隔膜的热稳定性较差,影响电池的循环寿命和安全性能。在生产过程中,这类聚烯烃电池隔膜在卷绕过程中易发生断裂,在受到高温时易收缩,故在电池注液前烘烤的温度不能太高,一旦过高,隔膜就会严重收缩导致电池短路,影响电池的安全性能。

[0004] 近年来,科学界一直在尝试开发一种电池隔板,该电池隔板可克服商品隔板的较低的热稳定性和较差的倍率性能。因此,提供一种耐高温电池隔膜是本领域亟待解决的技术难题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种纤维素无机复合膜的制备方法。

[0006] 本发明的另一目的在于提供由上述制备方法制备得到的纤维素无机复合膜。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述纤维素无机复合膜作为耐高温电池隔膜的应用。

[0008] 本发明的另一目的在于提供一种锂离子电池,所述锂离子电池的电池隔膜由上述纤维素无机复合膜制成。

[0009] 为实现以上目的,一方面,本发明提供了一种纤维素无机复合膜,成分包括细菌纤维素和复合粉末;复合粉末包括有机高分子化合物和无机物;

[0010] 细菌纤维素和复合粉末的质量比为5~50:25~200;

[0011] 有机高分子化合物和无机物的质量比为10~300:100~300。

[0012] 可选地,细菌纤维素和复合粉末的质量比为15:50、15:100、15:150、25:50、25:100、25:150、25:200、35:50、35:100、35:150、45:100、45:150、45:200,及上述两点间的任意值。

[0013] 可选地,有机高分子化合物和无机物的质量比为50:100、50:150、50:200、50:250、

100:150、100:250、150:150、150:200、150:250、200:100、200:150、200:250、250:100、250:150、250:200、250:300,及上述两点间的任意值。

[0014] 可选地,有机高分子化合物选自海藻酸钠、羧甲基纤维素、聚丙烯酸中的至少一种;

[0015] 无机物选自硅藻土、沸石、高岭土、蒙脱土中的至少一种。

[0016] 可选地,纤维素无机复合膜的厚度为20~90 μm ,孔隙率为13%~91%,吸液率为0.17~0.36g/cm³,耐热温度在400 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0017] 又一方面,本申请提供了一种上述纤维素无机复合膜的制备方法,将含有细菌纤维素和复合粉末的悬浮液成膜,得到所述纤维素无机复合膜。

[0018] 可选地,悬浮液中,所述细菌纤维素和复合粉末的质量比为5~50:25~200。

[0019] 可选地,将复合粉末与细菌纤维素分散在无水乙醇中超声30~50min,得到均匀分散的悬浮液溶液后,抽滤成膜。

[0020] 其中,抽滤成的膜为自支撑膜,制备得到的纤维素无机复合膜具有无机颗粒填充。

[0021] 可选地,复合粉末的制备方法包括:将含有有机高分子化合物和无机物的原料与水混合,搅拌、抽滤、干燥、研磨,得到所述复合粉末。

[0022] 可选地,有机高分子化合物的浓度为0.25~1g/L;无机物的浓度为0.5~1.5g/L。

[0023] 可选地,无机物混合前在100~120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥10~12小时;

[0024] 所述搅拌的时间为10~12小时;

[0025] 所述干燥为在100~120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥10~12小时。

[0026] 可选地,细菌纤维素需要进行前处理,所述前处理包括将清洗后的细菌纤维素研磨、打碎、冷冻干燥。

[0027] 可选地,所述细菌纤维素的清洗包括以下步骤:

[0028] (a) 将细菌纤维素在去离子水、乙醇混合溶液中搅拌24小时为1次处理,重复3次;

[0029] (b) 将步骤(a)处理得到的细菌纤维素在碱溶液中50~60 $^{\circ}\text{C}$ 油浴下搅拌6~8小时后,用去离子水冲洗至中性;

[0030] (c) 将步骤(b)处理得到的细菌纤维素在去离子水、乙醇混合溶液中搅拌24小时为1次处理,重复3次;

[0031] 去离子水与乙醇的体积比为1:1。

[0032] 可选地,碱溶液选自0.1mol/L的氢氧化钠或氢氧化钾溶液中的一种。

[0033] 又一方面,本申请提供了一种上述纤维素无机复合膜、上述制备方法制备得到的纤维素无机复合膜作为电池隔膜的应用,电池隔膜具有良好的耐高温性能。

[0034] 其中,“耐高温”是指该电池隔膜在高温条件下依然能保持原有安全性能不变。

[0035] 又一方面,本申请提供了一种锂离子电池,锂离子电池的电池隔膜由上述纤维素无机复合膜、上述制备方法得到的纤维素无机复合膜制得。

[0036] 本发明的有益效果包括:

[0037] 本发明提供的耐高温电池隔膜,由有机高分子纤维、有机高分子和无机材料复合组成,具有较强的机械强度,耐酸碱腐蚀性能好。隔膜厚度可调(20~90 μm),且不影响电池正常性能;隔膜可任意弯折,特别适用于可穿戴式电池。

[0038] 本发明提供的耐高温电池隔膜,不仅具有隔离正负极作用,同时对锂离子具有引

导作用,离子导电率高,对有机系电解液具有良好的浸润性,保证液体的有序传输,使复合隔膜兼具优良的物理特性和电化学性能,由此可提高电池倍率性能和长期搁置性能。

[0039] 本发明得到的耐高温电池隔膜,制备方法简单,过程无污染,商业化成本低,可灵活操作,特别适宜于低成本大规模储能锂离子电池体系;隔膜孔隙率、吸液率高,更利于电解液的浸润和离子迁移;隔膜热稳定性优良,使锂离子电池的安全性能大幅度提升;隔膜应用于锂离子电池后,呈现出更优的长循环性能、倍率循环性能,是极具潜力的锂离子电池用隔膜。

附图说明

- [0040] 图1为本发明实施例4中耐高温电池隔膜的扫描电镜图片。
[0041] 图2为本发明实施例4中耐高温电池隔膜的TGA曲线图。
[0042] 图3为本发明实施例4中耐高温电池隔膜的DTG曲线图。
[0043] 图4为本发明实施例4中耐高温电池隔膜的800℃高温处理后的数码照片。
[0044] 图5为本发明实施例8中磷酸铁锂锂离子电池隔膜的循环伏安曲线。
[0045] 图6为本发明实施例8中磷酸铁锂锂离子电池隔膜的长循环性能曲线。
[0046] 图7为本发明实施例8中磷酸铁锂锂离子电池隔膜的倍率性能曲线。
[0047] 图8为对比例1中磷酸铁锂锂离子电池隔膜的循环伏安性能曲线。
[0048] 图9为对比例1中磷酸铁锂锂离子电池隔膜的长循环性能曲线。
[0049] 图10为对比例1中磷酸铁锂锂离子电池隔膜的倍率性能曲线。
[0050] 图11为本发明实施例4中耐高温电池隔膜截面的扫描电镜图。

具体实施方式

[0051] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,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仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0052] 实施例1

[0053] 本实施例提供了一种耐高温电池隔膜的填充粉末材料的制备方法,其中,所述制备方法包括以下步骤:

[0054] 称取1g海藻酸钠加入到100mL去离子水中,搅拌溶解至澄清溶液;

[0055] 称取2g的硅藻土,120℃真空烘干12小时后,自然降温;

[0056] 将烘干的硅藻土加入到上述海藻酸钠溶液中,搅拌12小时,抽滤;

[0057] 将上述粉末120℃真空烘干12小时后,研磨,得到耐高温电池隔膜的填充粉末材料。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例提供了一种耐高温电池隔膜的填充粉末材料制备方法,其中,所述制备方法包括以下步骤:

[0060] 称取2g海藻酸钠加入到100mL去离子水中,搅拌溶解至澄清溶液;

[0061] 称取2g的硅藻土,120℃真空烘干12小时后,自然降温;

[0062] 将烘干的硅藻土加入到上述海藻酸钠溶液中,搅拌12小时,抽滤;

[0063] 将上述粉末120℃真空烘干12小时后,研磨,得到耐高温电池隔膜的填充粉末材料。

[0064] 实施例3

[0065] 本实施例提供了一种耐高温电池隔膜的细菌纤维素纤维制备方法,其中,所述制备方法包括以下步骤:

[0066] 将冰箱中取出的细菌纤维素剪碎,放入400mL的水、乙醇体积比是1:1的混合溶液中清洗,搅拌24小时,每8小时换一次混合溶液,进行3次。

[0067] 将上述清洗后的细菌纤维素放入盛有300mL1mol/L的氢氧化钠溶液的500mL圆底烧瓶中,在60℃油浴条件下纯化6小时,后用水、乙醇体积比是1:1的混合溶液清洗至中性。

[0068] 将上述中性细菌纤维素继续放入400mL的水、乙醇体积比是1:1的混合溶液中清洗,搅拌24小时,每8小时换一次混合溶液,进行3次。

[0069] 将上述细菌纤维素用分析研磨机打碎至看不到明显块状后,冷冻干燥得到细菌纤维素纤维。

[0070] 实施例4

[0071] 本实施例提供了一种耐高温电池隔膜的制备方法,其中,所述制备方法包括以下步骤:

[0072] 将实施例1制备得到的耐高温电池隔膜的填充粉末材料取100mg和实施例3制备得到的细菌纤维素纤维取25mg分散在50mL的无水乙醇中,超声分散30分钟得到分散均匀的悬浮液。取12mL上述悬浮液,抽滤成膜,在120℃真空烘干12小时后,得到本发明所述的耐高温电池隔膜,记为隔膜1#,厚度为79μm。

[0073] 图1是实施例4制备的隔膜1#的扫描电镜图,可以看到该隔膜的结构,孔隙较多,适合储存电解液。

[0074] 图2、图3是实施例4制备的隔膜1#的TGA、DTG测试数据,该隔膜热稳定温度高至800℃以上,有很不错的热安全性能。

[0075] 图4是本实施例4制备的隔膜1#的800℃高温处理后的数码照片。在800℃保温3分钟后,仍然保持原有完整形状,并且具有韧性。

[0076] 实施例5

[0077] 将实施例1制备得到的耐高温电池隔膜的填充粉末材料取150mg和实施例3制备得到的细菌纤维素纤维取25mg分散在50mL的无水乙醇中,超声分散30分钟得到分散均匀的悬浮液。取12mL上述悬浮液,抽滤成膜,在120℃真空烘干12小时后,得到本发明所述的耐高温电池隔膜,记为隔膜2#,厚度为94μm。

[0078] 实施例6

[0079] 将实施例1制备得到的耐高温电池隔膜的填充粉末材料取100mg和实施例3制备得到的细菌纤维素纤维取35mg分散在50mL的无水乙醇中,超声分散30分钟得到分散均匀的悬浮液。取12mL上述悬浮液,抽滤成膜,在120℃真空烘干12小时后,得到本发明所述的耐高温电池隔膜,记为隔膜3#,厚度为86μm。

[0080] 实施例7

[0081] 将实施例2制备得到的耐高温电池隔膜的填充粉末材料取100mg和实施例3制备得到的细菌纤维素纤维取25mg分散在50mL的无水乙醇中,超声分散30分钟得到分散均匀的悬

浮液。取12mL上述悬浮液，抽滤成膜，在120℃真空烘干12小时后，得到本发明所述的耐高温电池隔膜，记为记为隔膜4#，厚度为79μm。

[0082] 测试例

[0083] 采用差重方法测试孔隙率、吸液率，具体为称取隔膜初始质量 W_0 ，并记录后，浸入溶剂（正丁醇）中浸泡1小时，再称取吸满溶剂后的隔膜质量 W_1 ，利用下列公式计算得到孔隙率和吸液率。

[0084] 计算孔隙率公式：

$$[0085] \quad \text{孔隙率} = \frac{W_1 - W_0}{\rho \times V}$$

[0086] 计算吸液率公式：

$$[0087] \quad \text{吸液率} = \frac{W_1 - W_0}{V}$$

[0088] 式中， ρ 为正丁醇的密度， g/cm^3 ；

[0089] V 为隔膜的体积， cm^3 ；

[0090] W_0 为隔膜初始质量， mg ；

[0091] W_1 为吸满溶剂后的隔膜质量， mg 。

[0092] 表1是本发明实施例4~7制备的耐高温电池隔膜与Celgard 2400PP的孔隙率、吸液率表征测试数据，比对可知，本发明制备的耐高温电池隔膜的孔隙率、吸液率均高于Celgard 2400PP。

[0093] 所述Celgard 2400PP为聚丙烯隔膜，购于Celgard公司。

[0094] 表1.

[0095]

序号	检测项目	孔隙率(%)	吸液率(g/cm^3)
1	隔膜1#	25.80881058	0.312427383
2	隔膜2#	24.74796238	0.281622853
3	隔膜3#	34.15117244	0.368571641
4	隔膜4#	38.50399658	0.330766192
5	Celgard 2400PP	24.74796238	0.281622853

[0096] 实施例8

[0097] 本应用例提供了一种磷酸铁锂锂离子电池，该电池以实施例4提供的耐高温电池隔膜为隔膜，电池的组装包括以下具体步骤：

[0098] 1) 按照8:1:1的质量比称取磷酸铁锂0.4g、导电碳黑0.05g和聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂0.05g，利用氮-甲基吡咯烷酮(NMP)作为分散剂(1.05g)，通过磁力搅拌混合均匀后得到浆料；

[0099] 2) 将上述浆料涂覆200μm在铝箔上，置于60℃烘箱中干燥2h，再放置于120℃的真空烘箱中干燥12h，得到磷酸铁锂极片；

[0100] 3) 采用1片上述电极极片作为电池正极，200μm商用锂片作为电池负极，将实施例4制备的耐高温电池隔膜裁成19mm圆片作为电池隔膜，使用商用3011R电解液作为电解液，装配扣式磷酸铁锂锂离子电池。

[0101] 对所得磷酸铁锂锂离子电池进行电化学性能测试,测试过程采用Solatron analytical 1400CellTest System电化学工作站,测试循环伏安曲线,电压测试区间为2.5~3.8V,扫描速率为0.1mV/s。

[0102] 对所得磷酸铁锂锂离子电池进行电池充放电长循环性能测试,测试过程采用LAND电池测试系统,测试电池充放电长循环曲线,电压测试区间为2.5~3.8V,充放电电流密度为5C。

[0103] 对所得磷酸铁锂锂离子电池进行电池充放电倍率性能测试,测试过程采用LAND电池测试系统,测试电池充放电倍率循环曲线,电压测试区间为2.5~3.8V,充放电电流密度为0.1、0.5、1、2、5C。

[0104] 图5是实施例8磷酸铁锂锂离子电池隔膜的循环伏安性能曲线。具有基本对称的氧化还原峰的CV曲线说明材料的性能良好,极化较小。

[0105] 图6是实施例8磷酸铁锂锂离子电池隔膜的长循环性能测试,在5C的电流密度下,本发明所述的锂离子电池的比容量达到123.9mAh/g,在100圈后,锂离子电池还有98.45%的容量保持率,说明本发明所述隔膜的长循环性能良好。

[0106] 图7是实施例8磷酸铁锂锂离子电池隔膜的倍率循环测试,在0.1C的电流密度下,本发明所述的锂离子电池的比容量达到148.1mAh/g的比容量,在多次倍率充放电后,电流恢复到初始大小,电池的比容量仍有139.7mAh/g,容量保持率为94.33%。表明使用本发明的方法制备的隔膜所装配的电池具有优异的倍率充放电性能。

[0107] 对比例1

[0108] 本应用例提供了一种磷酸铁锂锂离子电池,该电池以Celgard2400PP隔膜作为隔膜,采用与实施例8相同的制备步骤和参数装配磷酸铁锂锂离子电池。

[0109] 图8是对比例1磷酸铁锂锂离子电池的循环伏安性能曲线。

[0110] 图9对比例1磷酸铁锂锂离子电池的长循环性能测试。在磷酸铁锂电池中,在5C的电流密度下,该锂离子电池的比容量达到123.2mAh/g,在100圈后,电池容量明显下降,容量保持率仅为94.07%,循环寿命短。

[0111] 图10是对比例1磷酸铁锂锂离子电池的倍率循环测试。在磷酸铁锂电池中,在0.1C的电流密度下,该锂离子电池的比容量达到146.4mAh/g,经过多次倍率充放电后,电流恢复到初始大小,电池的比容量明显下降,有136.3mAh/g的比容量,容量保持率仅为93.1%,倍率性能差。

[0112] 本发明未尽事宜为公知技术。上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

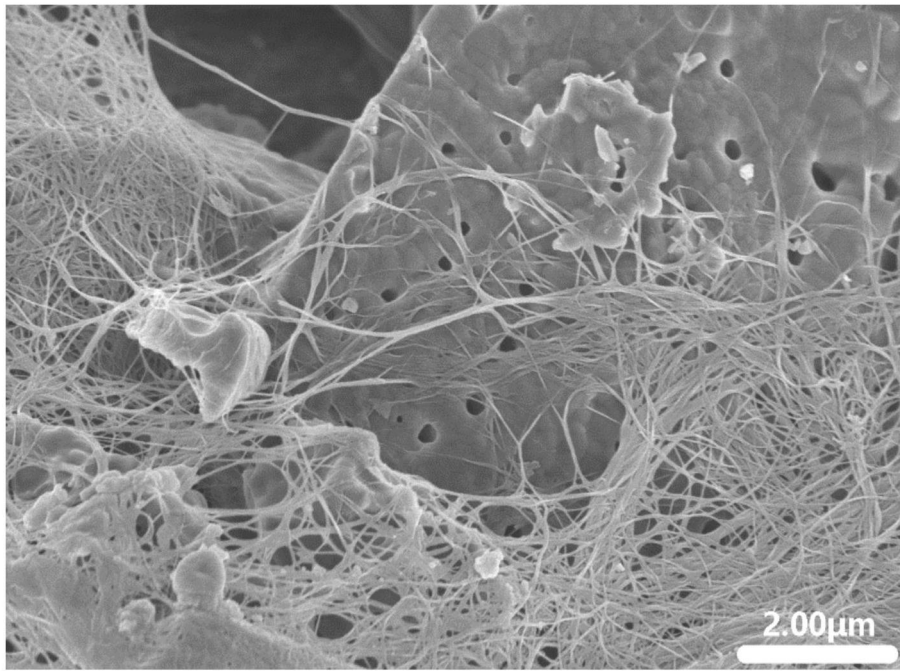


图1

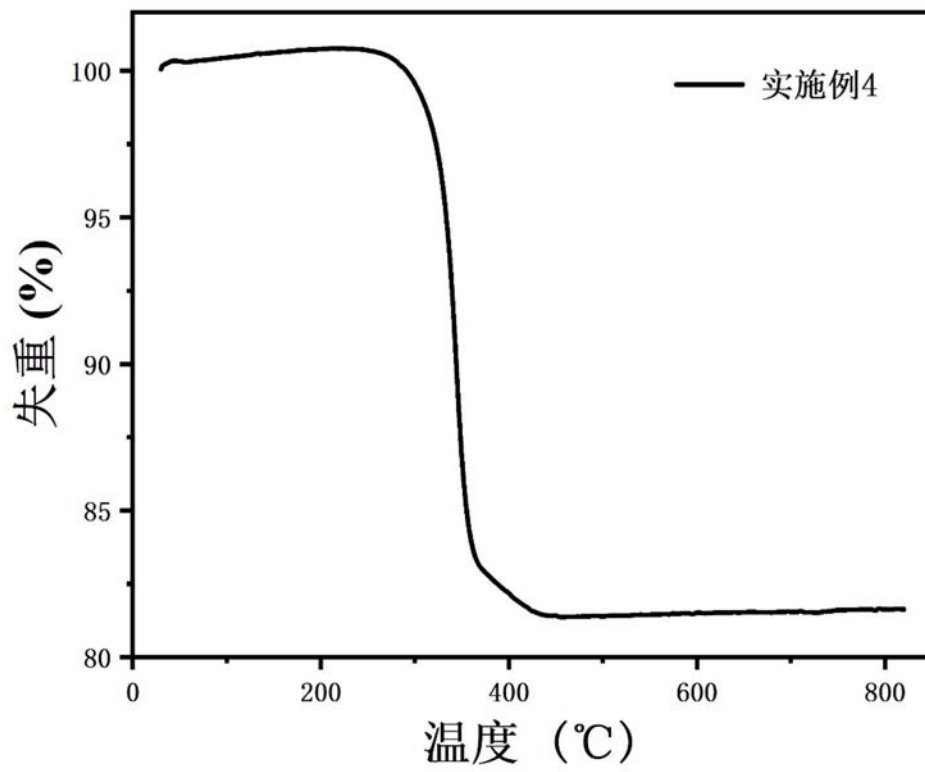


图2

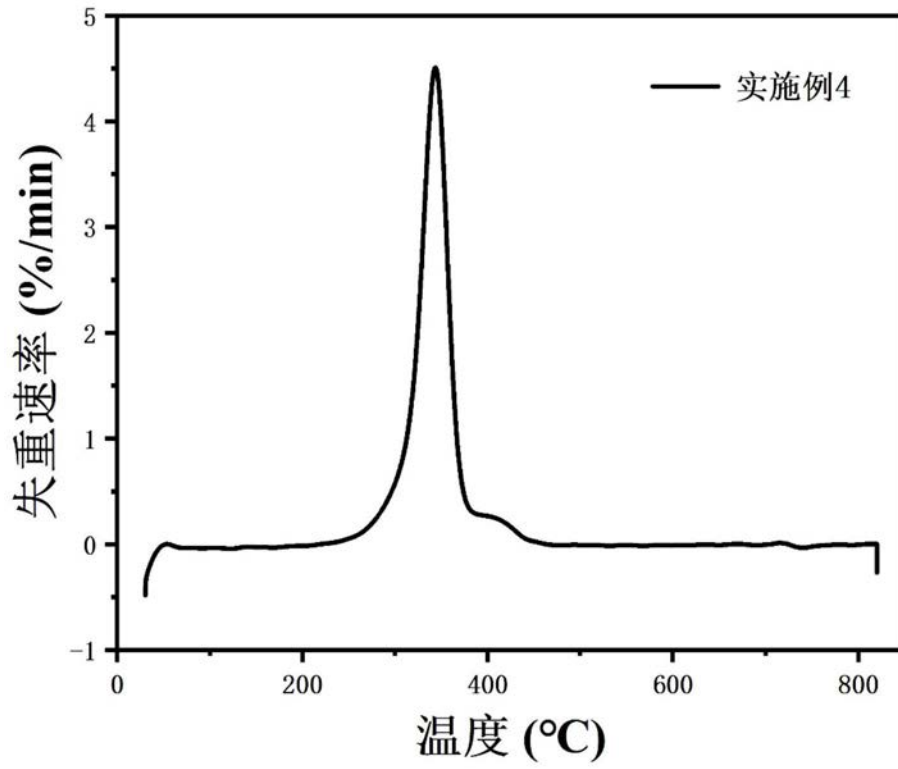


图3

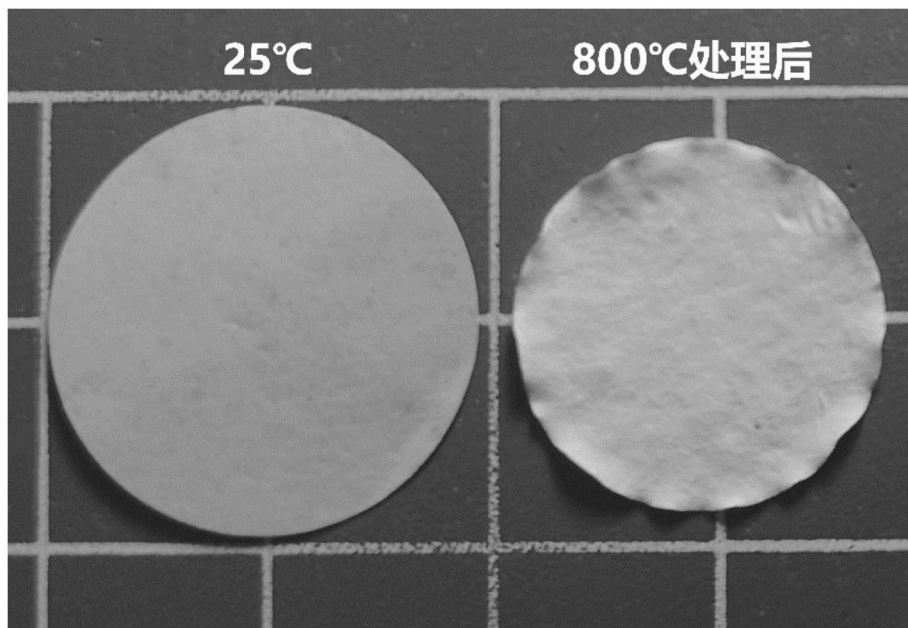


图4

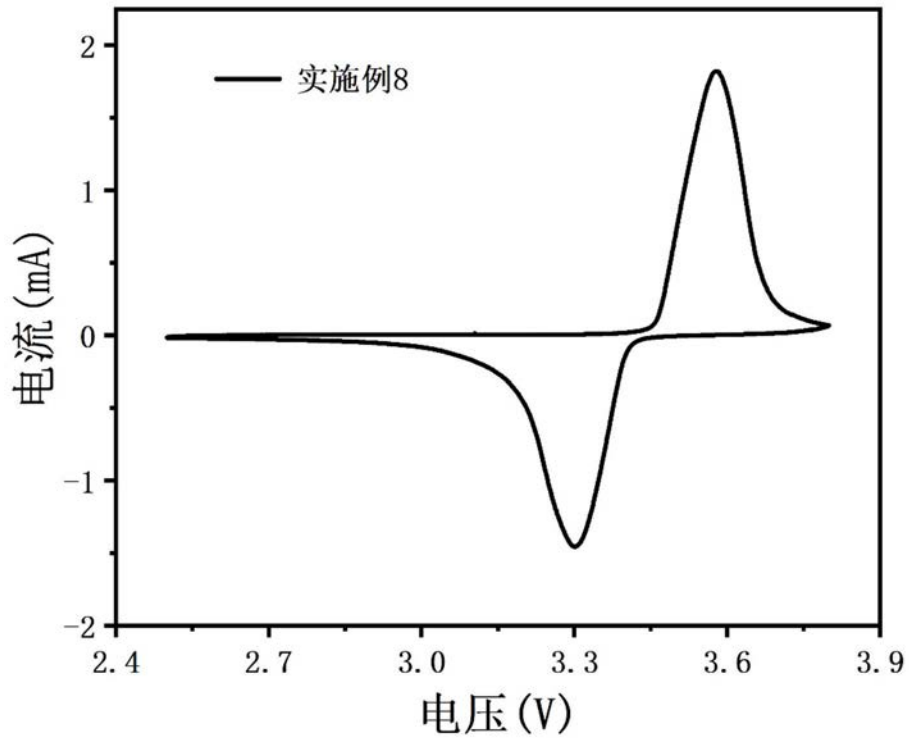


图5

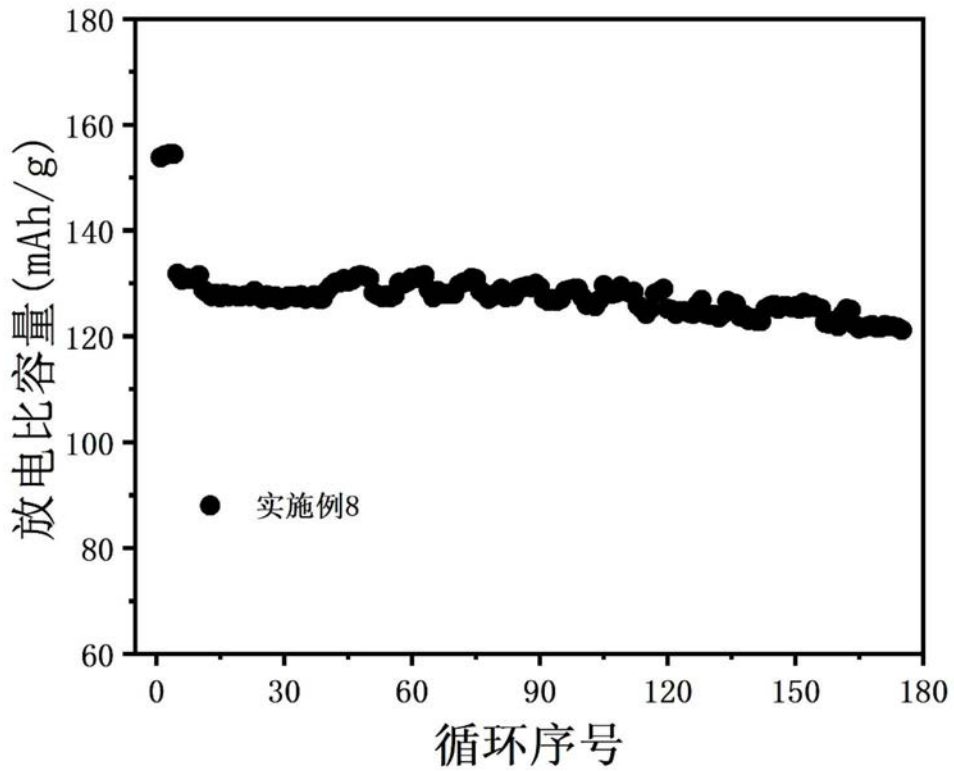


图6

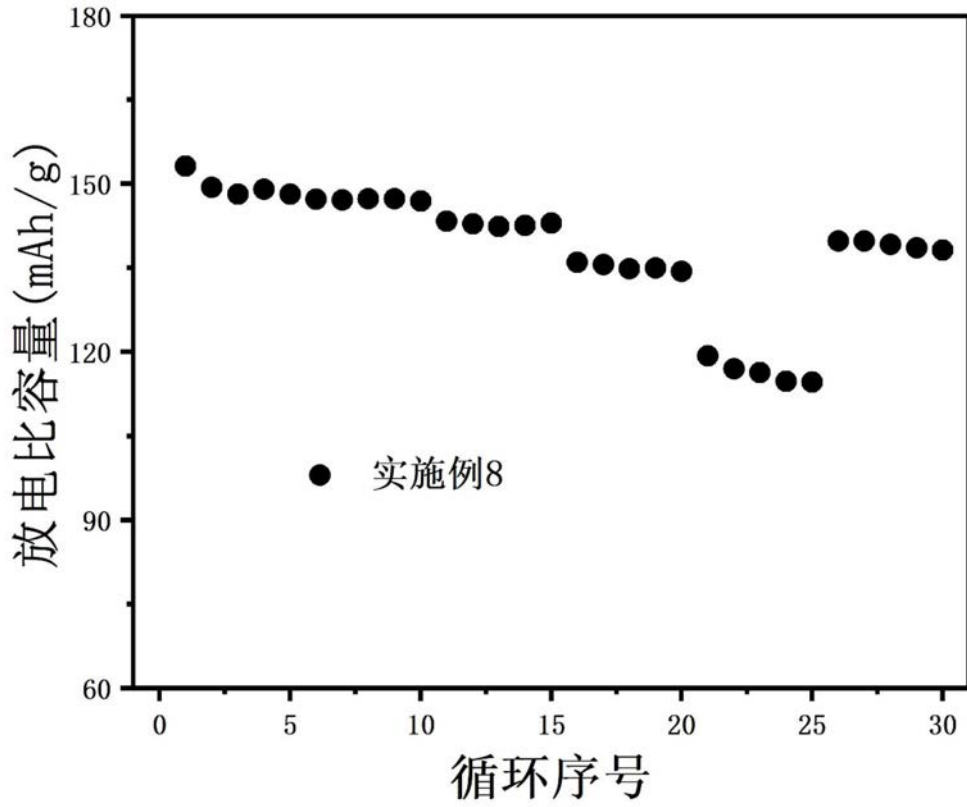


图7

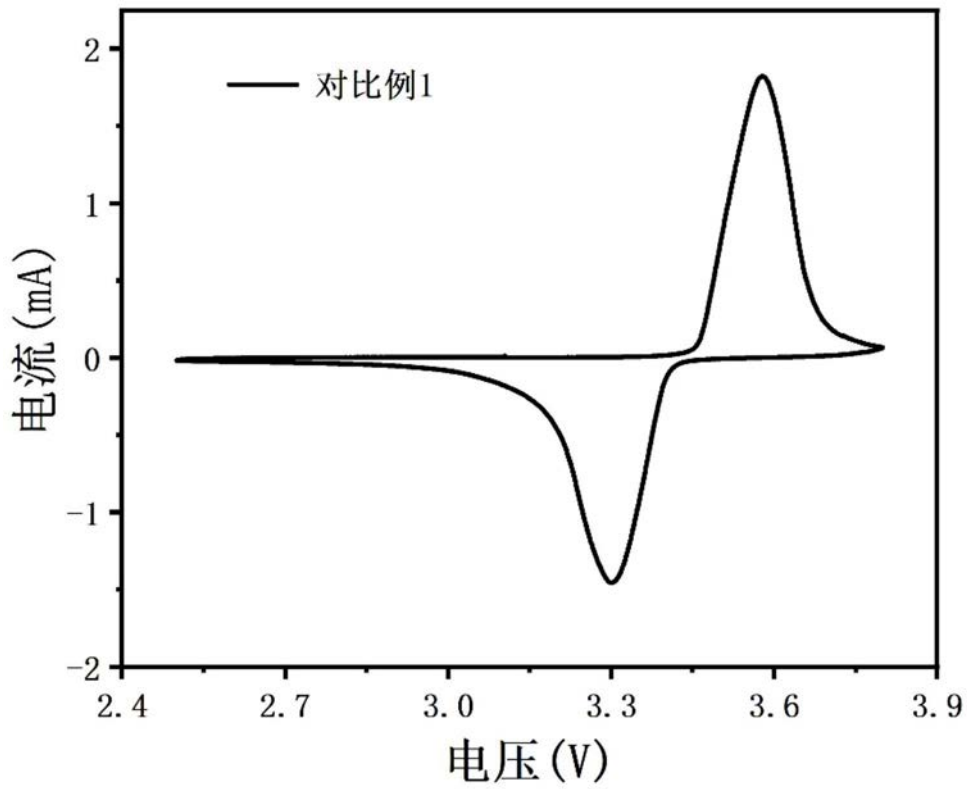


图8

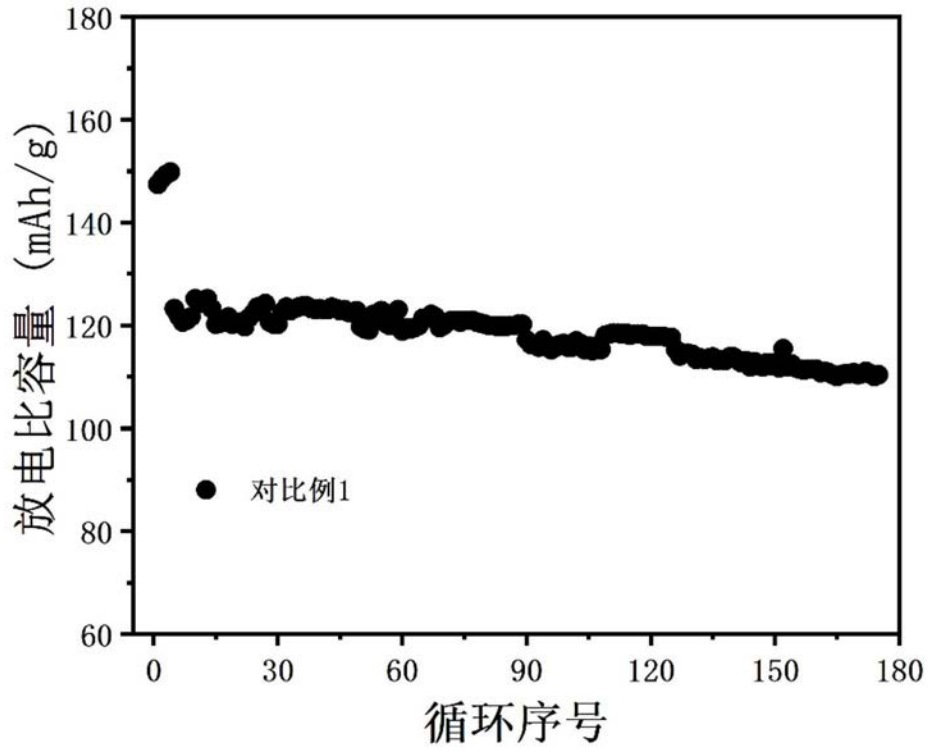


图9

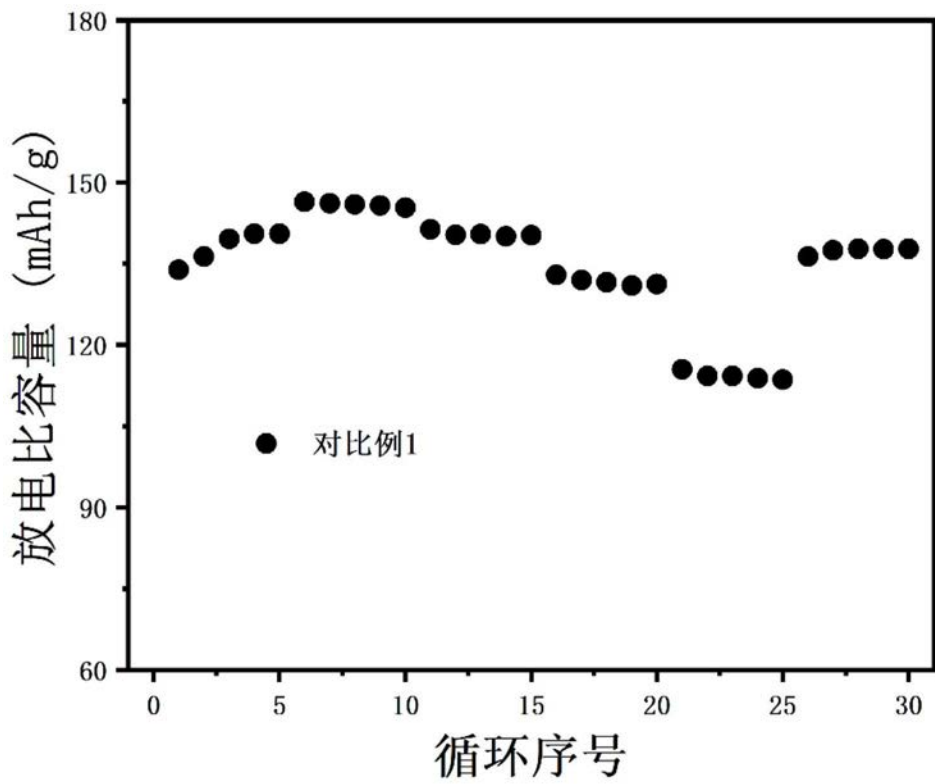


图10

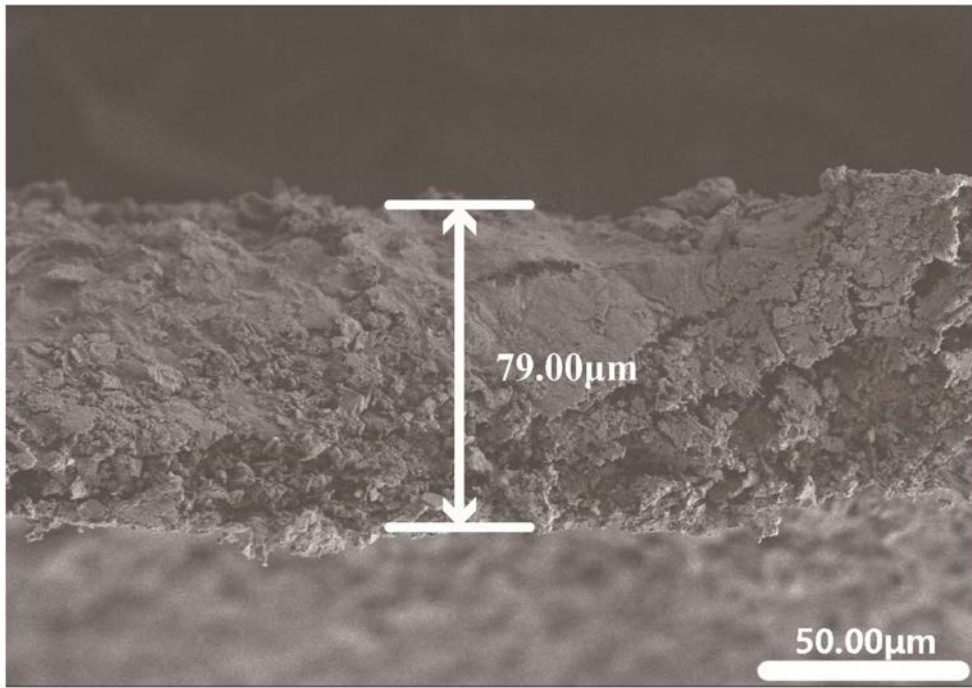


图11