



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117175141 A

(43) 申请公布日 2023.12.05

(21) 申请号 202310963293.2

D01F 6/46 (2006.01)

(22) 申请日 2023.07.31

D01F 1/10 (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

D01F 6/36 (2006.01)

地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山路457号

D04H 1/728 (2012.01)

D04H 1/4282 (2012.01)

D01D 5/00 (2006.01)

(72) 发明人 陈忠伟 张永光 高云楠

(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有限公司 11540

专利代理师 周游

(51) Int. Cl.

H01M 50/414 (2021.01)

H01M 50/491 (2021.01)

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

一种锂电池隔膜及其制备方法和应用

(57) 摘要

本申请公开了一种锂电池隔膜及其制备方法和应用。氰乙基醚化乙烯基聚乙烯具有优异的机械性能,本发明通过静电纺丝,采用氰乙基醚化乙烯基聚乙烯作为造孔剂,与聚合物复合后,可得到高孔隙率及均匀致密孔径结构,这种结构赋予隔膜更高的电解液吸收效率。隔膜的含氮基团还可以促进锂离子的传导,控制锂枝晶的均匀沉积。

1. 一种锂电池隔膜,其特征在于,
所述锂电池隔膜由氰乙基醚化乙烯基聚乙烯共聚物组成;
其中,所述锂电池隔膜中,所述氰乙基醚化乙烯基聚乙烯共聚物的含量为1~20wt%;
所述锂电池隔膜的厚度为10~30 μm ;
所述锂电池隔膜的孔隙率为70~85%;
所述锂电池隔膜的孔径为0.8~1.2 μm 。
2. 根据权利要求1所述的锂电池隔膜,其特征在于,
所述锂电池隔膜还含有聚合物;
所述聚合物选自聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯中的至少一种;
所述锂电池隔膜中,所述聚合物的含量为0.1~10wt%。
3. 一种权利要求1或2任一项所述的锂电池隔膜的制备方法,其特征在于,
包括以下步骤:
将含有氰乙基醚化乙烯基聚乙烯共聚物和N,N-二甲基甲酰胺的原料混合,得到纺丝液,进行静电纺丝,干燥,得到所述锂电池隔膜。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,
所述纺丝液中,所述氰乙基醚化乙烯基聚乙烯共聚物与所述N,N-二甲基甲酰胺的比例为5~20:100。
5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,
所述纺丝液中还含有聚合物;
所述聚合物与所述N,N-二甲基甲酰胺的比例为0.01~20:100。
6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,
所述静电纺丝的电压为10~30KV;
所述静电纺丝的温度为20~50 $^{\circ}\text{C}$;
所述静电纺丝的流速为0.1~0.3ml/min。
7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,
所述干燥的温度为50~80 $^{\circ}\text{C}$ 。
8. 一种权利要求1或2任一项所述的锂电池隔膜的应用,其特征在于,
用于锂离子电池、锂金属电池。

一种锂电池隔膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请涉及一种锂电池隔膜及其制备方法和应用,属于锂电池材料领域。

背景技术

[0002] 隔膜是锂电池中的核心组件,其主要功能是防止正极和负极材料之间的直接接触,同时允许离子传输,隔膜成本约占锂电池生产成本的10%。

[0003] 锂电池隔膜性能的优劣会直接影响电池的充放电容量、充放电效率、使用寿命以及循环性能。目前商业用的隔膜,如聚乙烯(PE),聚丙烯(PP),虽然具有良好的离子电导率,但其过高的孔隙率和过低的厚度又会对电池隔膜的机械性能造成影响,因此,开发兼顾电化学性能与机械性能的锂离子电池隔膜材料对锂电池综合性能的提升有着非常重要的作用。

发明内容

[0004] 氰乙基醚化乙烯基聚乙烯具有优异的机械性能,本发明通过静电纺丝,采用氰乙基醚化乙烯基聚乙烯作为造孔剂,与聚合物复合后,可得到高孔隙率及均匀致密孔径结构,这种结构赋予隔膜更高的电解液吸收效率。隔膜的含氮基团还可以促进锂离子的传导,控制锂枝晶的均匀沉积。

[0005] 根据本申请的一个方面,提供一种锂电池隔膜,所述锂电池隔膜由氰乙基醚化乙烯基聚乙烯共聚物组成;

[0006] 其中,所述锂电池隔膜中,所述氰乙基醚化乙烯基聚乙烯共聚物的含量为1~20wt%;

[0007] 所述锂电池隔膜的厚度为10~30 μm ;

[0008] 所述锂电池隔膜的孔隙率为70~85%;

[0009] 所述锂电池隔膜的孔径为0.8~1.2 μm 。

[0010] 所述锂电池隔膜还含有聚合物;

[0011] 所述聚合物选自聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯中的至少一种;

[0012] 所述锂电池隔膜中,所述聚合物的含量为0.1~10wt%。

[0013] 根据本申请的另一个方面,提供一种上述的锂电池隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0014] 将含有氰乙基醚化乙烯基聚乙烯共聚物和N,N-二甲基甲酰胺的原料混合,得到纺丝液,进行静电纺丝,干燥,得到所述锂电池隔膜。

[0015] 所述纺丝液中,所述氰乙基醚化乙烯基聚乙烯共聚物与所述N,N-二甲基甲酰胺的比例为5~20:100。

[0016] 所述纺丝液中还含有聚合物;

[0017] 所述聚合物与所述N,N-二甲基甲酰胺的比例为0.01~20:100。

[0018] 所述静电纺丝的电电压为10~30KV;

- [0019] 所述静电纺丝的温度为20~50℃；
- [0020] 所述静电纺丝的流速为0.1~0.3ml/min。
- [0021] 所述干燥的温度为50~80℃。
- [0022] 所述的氰乙基醚化乙烯基聚乙烯是通过原位聚合方法制备的。
- [0023] 根据本申请的另一个方面,提供一种上述的锂电池隔膜的应用,其特征在于,
- [0024] 用于锂离子电池、锂金属电池。
- [0025] 本申请的优势在于:
- [0026] 本发明提出了一种新型的锂电池隔膜及制备方法,制备工艺简单,隔膜机械强度高;氰乙基醚化乙烯基聚乙烯的加入,与聚合物复合后可得到高孔隙率及均匀致密孔径结构,这种结构赋予隔膜更高的电解液吸收效率。隔膜的含氮基团还可以促进锂离子的传导,控制锂枝晶的均匀沉积。该隔膜用于锂离子电池中,可以提高首圈充放电性能;用于锂硫电池中,可以减缓中间体的穿梭,提高电池性能。提高锂离子的迁移率,从而提高电池的首次库伦效率和循环性能

附图说明

- [0027] 图1为本申请实施例1制备的锂电池隔膜的扫描电镜图片。
- [0028] 图2为本申请实施例1制备的锂电池隔膜在锂离子电池中的电池性能图。
- [0029] 图3为本申请实施例2制备的锂电池隔膜在锂离子电池中的电池性能图。
- [0030] 图4为本申请实施例2中锂电池使用PP隔膜循环后的锂片扫描电镜图。
- [0031] 图5为本申请实施例2中制备的锂电池隔膜在锂离子电池中循环后的锂片扫描电镜图。

具体实施方式

- [0032] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。
- [0033] 如无特别说明,本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买。
- [0034] 实施例1:
- [0035] 一种锂电池隔膜,按以下步骤制备:
- [0036] (1)以聚醋酸乙烯与丙烯腈为原料,通过相转移、电催化的方法,制备溶液前驱体,进一步通过喷雾干燥方法制备氰乙基醚化乙烯基聚乙烯粉末;
- [0037] (2)将1.0g氰乙基醚化乙烯基聚乙烯粉末加入10mL DMF溶液中,搅拌12h,得到静电纺丝溶液;
- [0038] (3)将步骤(2)所得溶液注入静电纺丝注射器中,进行静电纺丝,电压为21KV,纺丝温度25℃,流速为0.2mL/min,纺丝得到的膜60℃干燥,得到锂电池用隔膜,扫描电镜表征可见其均匀致密的结构,如图1所示;得益于其致密结构,经测试隔膜的拉伸强度可达22Mpa(参考标准GB13022-91),普通PP隔膜的拉伸强度仅为18MPa;该隔膜的孔隙率为47.1%(参考标准GB/T 33052-2016),PP隔膜孔隙率仅为36.2%。静电纺丝法制备的隔膜吸液率可达305.06%(参考标准QB/T2303.11-2008),PP隔膜仅为71.81%。
- [0039] 将隔膜用于锂离子电池中,以NCM811做正极,锂金属片做负极,装配2025扣式电池,测得0.3C下的电性能,如图2所示,与普通PP隔膜相比,性能优异。

[0040] 实施例2:

[0041] 一种锂电池隔膜,按以下步骤制备:

[0042] (1)以聚醋酸乙烯与丙烯腈为原料,通过相转移、电催化的方法,制备溶液前驱体,进一步通过喷雾干燥方法制备氰乙基醚化乙烯基聚乙烯粉末;

[0043] (2)将1.5g氰乙基醚化乙烯基聚乙烯粉末与0.5g PVDF混合后,加入10mL DMF溶液中,搅拌24h,得到静电纺丝溶液;

[0044] (3)将步骤(2)所得溶液注入静电纺丝注射器中,进行静电纺丝,电压为22KV,纺丝温度45°C,流速为0.1mL/min,纺丝得到的膜60°C干燥,得到锂电池用隔膜。

[0045] 图3为本申请实施例2制备的锂电池隔膜在锂离子电池中的电池性能图。

[0046] 图4为本申请实施例2中锂电池使用PP隔膜循环后的锂片扫描电镜图。

[0047] 图5为本申请实施例2中制备的锂电池隔膜在锂离子电池中循环后的锂片扫描电镜图。

[0048] 将隔膜用于锂硫电池中,以SC做正极,锂金属片做负极,装配2025扣式电池,测得0.1C的电池性能,如图3所示,与普通PP隔膜相比,比容量大幅增加。对循环后的锂片进行扫描电镜表征,与PP隔膜(图4)相比,静电纺丝隔膜(图5)循环后,锂枝晶的沉积更均匀。

[0049] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

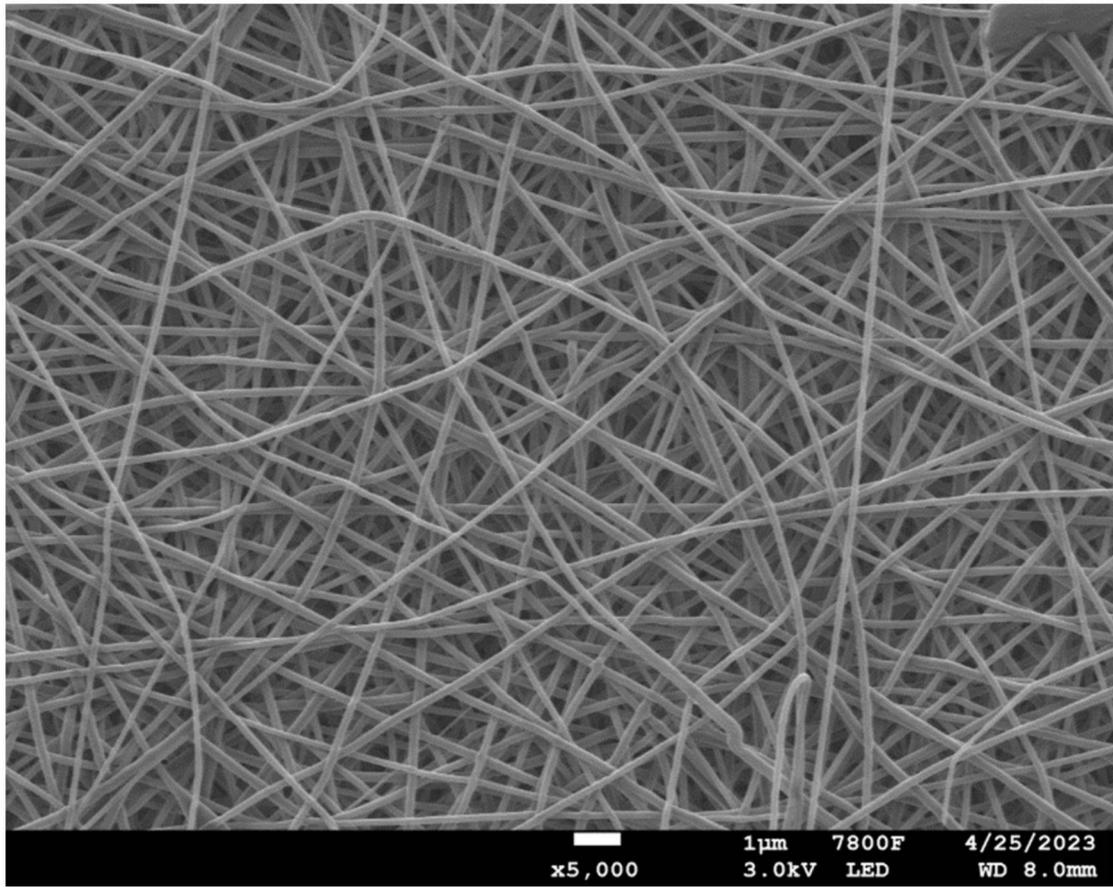


图1

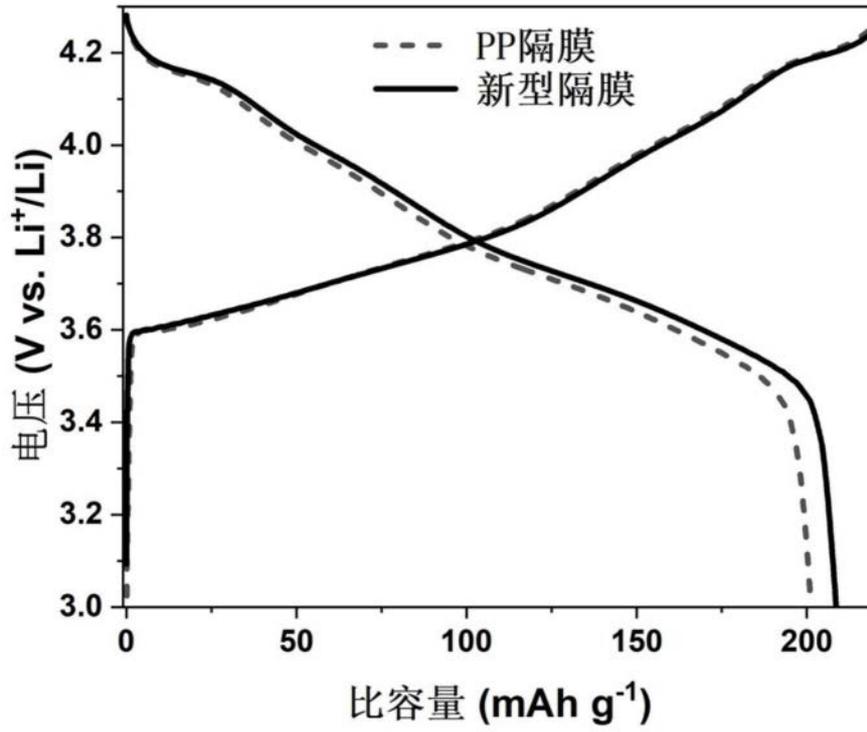


图2

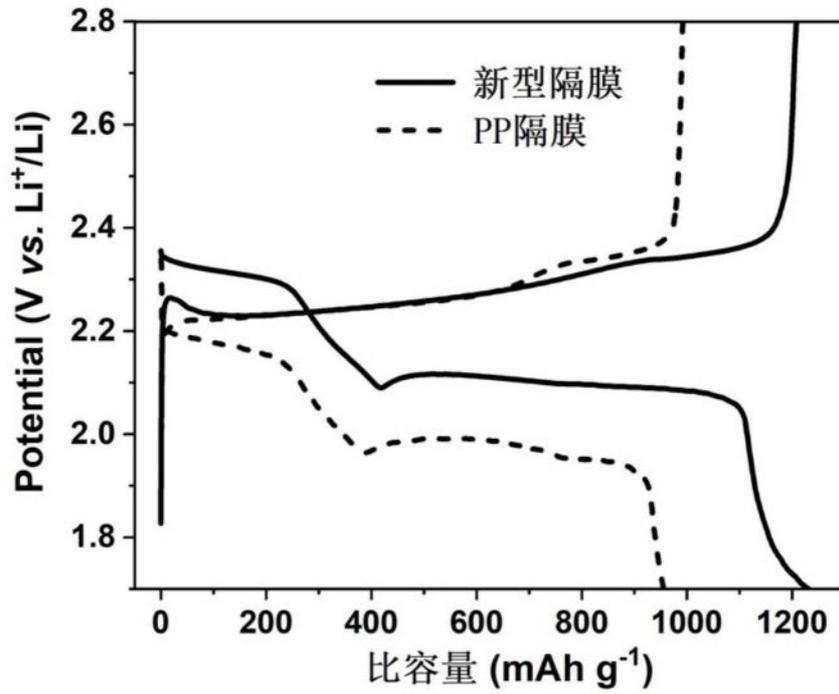


图3

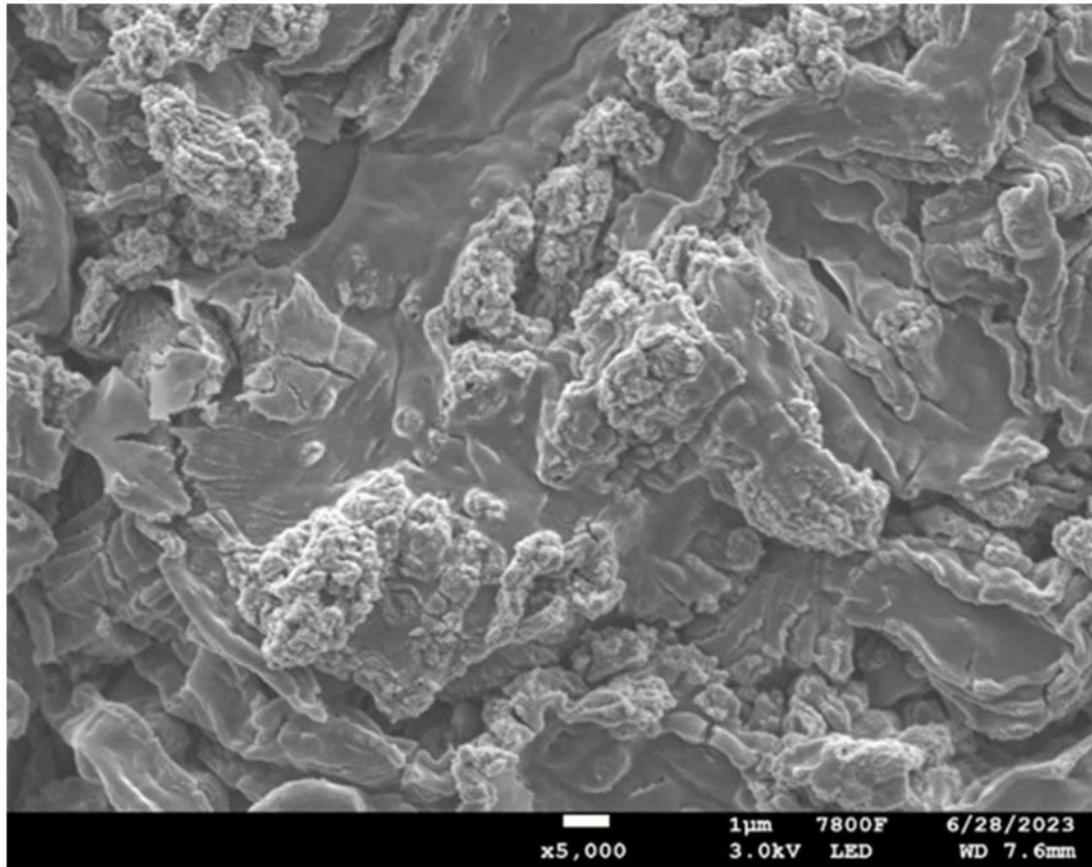


图4

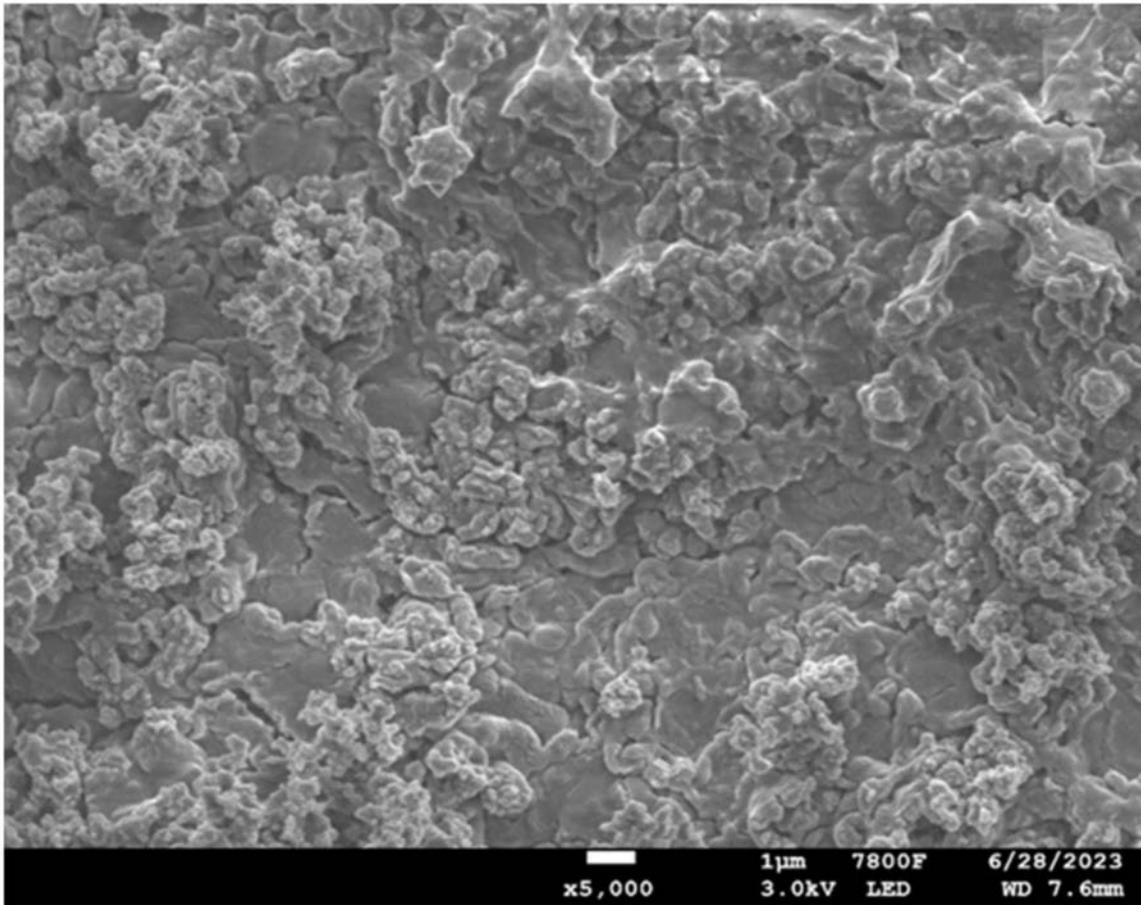


图5